

MSI-1952  
133

149

**SSAB**

**A 015:2**

**Early Shale  
Retorting Trials**

Translate this report only from this stock

Redogörelse

över verksamheten vid Svenska Skifferolje Aktiebolagets laboratorium

i Kvarntorp 1/7 1951 - 30/6 1952.

Innehållsförteckning.

	Sid.
I. Inledning .....	1.
II. Skiffer- och askproblem .....	1.
1. Den svenska skiffern .....	1.
2. Utlandska skiffrar .....	3.
a. <u>Norge-skiffer</u> .....	3.
b. <u>Brasilien-skiffer</u> .....	4.
c. <u>Californien-skiffer</u> .....	5.
d. <u>Luxemburg-skiffer</u> .....	5.
e. <u>Kongo-skiffer</u> .....	6.
f. <u>Colorado-skiffer</u> .....	7.
g. <u>Tyskland-skiffer</u> .....	8.
h. <u>Canada-sand</u> .....	9.
3. Mursten .....	10.
4. Cement .....	13.
5. Underjordisk skifferpyrolyse .....	14.
III. Oljeproblem .....	15.
1. Oxidation av kolväten .....	15.
2. Impregneringsolja .....	16.
3. Krackning av skifferolja .....	18.
IV. Gasproblem .....	19.
1. Syreproblemet .....	19.
2. Rökgaserna .....	21.
a. Renig av rökgaserna .....	21.
b. Luftföreningar i <u>Kvarntorps omgivningar</u> .....	23.
c. Korrosion och rostning .....	25.
V. Driftproblem .....	29.
1. <u>Kvarntorps-ugnen</u> .....	29.
2. Undersökningar i <u>Kvarntorp II</u> .....	31.
VI. Avloppsvattnet .....	31.
VII. Aktuella problem för det kommande arbetsåret ...	35.

I. Inledning.

Laboratoriets personalstyrka har under budgetåret 1951-1952 ändrats så till vida, att ing. Salomonsson har övergått till driften samtidigt som två nya civilingenjörer anstälts, ing. Brandberg, som skall handhava driftsforsningen och ing. Persson, som skall leda pyrolyslaboratorists arbeten. Analyslaboratoriet här utökats med en akademiker, som i första hand skall ägna sig åt spektrografiska uppgifter. Syreproblemet och rokgasproblemet ha båda förts så långt, att halvstora anläggningar projekteras och uppföras. Ett flertal utländska skiffrar ha undersöks dels i laboratoreskala, dels i driftskala. Oljeimpregningsförsöken är i det närmaste avslutade. De första laboratorieundersökningarna över förbränning av skifferkoks *in situ* ha utförts och fältförsök planeras.

II. Skiffer- och askproblem.

1. Den svenska skiffaren.

Det här konstaterats från driftens sida som ett märkligt faktum, att gasmängden samt svavel- och gasolproduktionen i stort sett är oberoende av om skiffern tages från den övre eller undre skifferpallen, medan oljeproduktionen blir ände till 25 % lägre när den övre pallen brytes. Mindre skifferprov från de båda pallarna ha uttagits och laboratoriemässigt undersökts. Resultaten framgår av nedanstående tabell.

		Övre pall	Undre pall
<u>Analyser:</u>			
Fukt i vikts-%		2,1	1,5
Spec.vikt, g/cm <sup>3</sup>		2,27	2,05
C(total) i vikts-%		17,3	19,7
H " "		2,0	2,3
S " "		7,1	6,1
aska " "		70,4	69,1
" cal i kcal/kg		2050	2240
<u>Fischer:</u>			
Olja i vikts-%		5,4	6,7
Vatten " "		1,4	1,3
Koks " "		88,9	87,2
Gas Nm <sup>3</sup> /t		39,5	41,4

Standardpyrolyse:

		Övre pall	Undre pall
Olja	i vikts-%	3,9	5,1
Vatten	" "	1,7	1,4
Koks	" "	89,0	88,0
Gas i Nm <sup>3</sup> /t		51,4	52,8
Oljeutbyte i % av Fischer		73,0	76,5
<u>Oljan:</u>			
Spec.vikt, d <sub>4</sub> <sup>20</sup>		0,94	0,93
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>		1,543	1,535
Pour point i °C		-72	-73
Viskositet i cSt r. 20°		7,1	6,9
v. 50°		3,3	2,8
Bromtal		53,4	47,4
C i vikts-%		86,6	87,2
H " "		10,2	10,4
S " "		1,6	1,5
w <sub>cal</sub> , kcal/kg		10080	10130
Bensinhalt i vol-% (<230°)		34	34
<u>Gassen:</u>			
H <sub>2</sub> S i vol-%		27,0	26,9
CO <sub>2</sub> " "		4,9	4,0
CO " "		0,5	0,7
H <sub>2</sub> " "		21,1	26,4
N <sub>2</sub> " "		4,3	8,0
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> " "		3,3	3,8
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> " "		9,0	30,2
<u>Kolvätena analyserade:</u>			
C <sub>1</sub> i vol-%		30,1	21,4
C <sub>2</sub> " "		6,8	6,7
C <sub>3</sub> " "		3,4	3,5
C <sub>4</sub> " "		1,5	1,7
C <sub>5</sub> " "		0,5	0,7
w kcal/Nm <sup>3</sup> (ber.)		7560	7150
Spec.vikt g/l		0,99	0,99

<u>Koksen:</u>		Ovre pall	Undre pall
C(tot)	i vikts-%	14,9	15,4
H	" "	1,2	1,0
S	" "	4,2	4,2
Ashhalt	" "	77,8	79,7
Värmevärde cal/kg		1470	1485
<u>Värmebalans:</u>			
Ingdende kalorier		2050	+2240
Utgående kalorier:			
Olja		390	520
Gas		390	380
Koks		1510	1305
Differens		-40	+35

Ovanstående data bekräfta alltså den erfarenhet, som driftens gjort, att endast oljeproduktionen är beroende av från vilken pall skiffern brytes. Gasmängd, svavel- och gasolproduktion bli desamma.

## 2. Utländska skiffer.

### a. Norge-skiffer.

De från Christania Spigework kommande proven utgjordes av "vanlig" skiffer, "bitumindös" skiffer och "kol".

De båda skifferproverna gav endast 2,9 % olja och 20 m<sup>3</sup> gas per ton skiffer. De ansågs för fattiga för bearbetning, varför endast kolprovet underkastades en närmare analys. Det gav nämligen enligt Fischer 21 % olja, 38 m<sup>3</sup> gas per ton kol och 71 % koks. Övriga analysdata varo

$$C = 39,5 \% \text{ (0 \% karbonatkol)}$$

$$H = 6,7 \%$$

$$S = 9,5 \%$$

$$\text{Ashhalt} = 42,6 \%$$

$$\text{Värmevärde } 3710 \text{ kcal/kg.}$$

Sedan något år tillbaka har på laboratoriet jämte Fischer-analys också utförts s.k. standardanalys. Denna utföres med större prov och under betingelser som äro snarlika de som föreliggår vid ugnarna. Oljeutbytet blir lägre och gasutbytet högre än vid Fischer-analysen. I en vertikal retort (720 mm hög och yttre diameter 105 mm) sätts 5 kg torkad skiffer (10-20 mm). Retorten uppvärms elektriskt. Uppvärmning och pyrolysing ske efter ett visst tidsschema och inalles under cirka 14 timmar.

En standardpyrolyse av den norska "skiffern" gav 15 vikta-% olja. Denne höll 30 % bensin ( $< 200^\circ$ ), var relativt lätt (spec.vikt = 0,92), hade hög svavelhalt (2,5 %) och var aromatisk till sin karaktär.

Rågasen höll 25 % svavelväte, var rik på kolväten (dock endast 6 % gasol) och hade därför högt varmevärdet (7250 kcal/Nm<sup>3</sup>).

Den vid standardpyrolysen erhållna kokene hade ett högt varmevärdet (3000 kcal/kg) och hög svavelhalt (8 %). Dessa sinteringspunkt var lägre än Kvarnorp-skifferns.

Per ton torr "skiffer" erhålls

150 kg råolja (härav 60 liter råbensin).

110 g ammoniak

20 kg svavel

48 m<sup>3</sup> rengas.

#### b. Brasilien-skiffer.

Under året har ytterligare ett prov på 50 kg skiffer från Paraiba-området anlant. Den var krossad till 10 cm:s stycken och väl förpackad. Den var brungrå, skivig, mjuk och växartad. Denas vattenhalt var 34 %. Efter förtorkning vid 50° under 8 tim. torkades den före bearbetningen vid 105° under 2 timmar.

Den höll 16,7 % C

3,1 % H

0,7 % S

70 % aska

och hade ett varmevärdet på 1530 kcal/kg.

En Fischer-analys gav 13,6 % olja, 30 m<sup>3</sup> gas/ton och 78 % koks.

Vid standardpyrolyse erhölls 9,3 % olja, 48 m<sup>3</sup> gas/t och 78 % koks. Oljan hade en spec.vikt av endast 0,84. Dessa svavelhalt var 0,4 % och dess bensinhalt 23 %. Den var av paraffinbaskaraktär och lämplig för paraffinförframställning.

Rågasen höll endast 3 % svavelväte, var fattig på kolväten men rik på väte (49 %). Dessa varmevärdet var endast 3900 kcal/Nm<sup>3</sup>.

Kokene hade ett varmevärdet på 400 kcal/kg och dess sinteringspunkt var lägre än Kvarnorp-skiffern.

Per ton skiffer erhålls

93 kg råolja

540 g ammoniak

48 Nm<sup>3</sup> rågas.

Det erhållna provet har tydlig med avseende på kvaliteten skilt sig något från de båda tidigare från samma formation erhållna proverna.

Den höga fukthalten är kalorimässigt en svår belastning och svavel kan ekonomiskt icke utvinnes.

c. Californien-skiffer.

Ett från Californien i säckar förpackat skifferprov har laboratoriemässigt undersökts.

Skiffern höll

23,5 % C

3,4 % H

2,9 % S

61 % aska

och hade ett varmevärde på 2750 kcal/kg.

En standardpyrolysa gav

16 vikt% olja

75 " koks

54 m<sup>3</sup> gas/t

Oljan var relativt lätt (spec.vikt 0,92), höll 23 % bensin, 4,7 % S och var av aromatisk karaktär.

Rågasen höll 9,6 % svavelvätter och hade en hög halt kolvatten, varför dess varmevärde var så högt som 5700 kcal/Nm<sup>3</sup>.

Koksen hade 13 % kol och ett varmevärde på 1000 kcal/kg. Askan fördelade sig ur sintringssympunkt som Kvarntorps-skiffern.

Per ton torr skiffer erhålls

166 kg råolja

180 g ammoniak

8,25 kg svavel

50 m<sup>3</sup> rengas.

Av alla undersökta utländska skifferar har Californien-skiffern varit den som mest liknat Närke-skiffern och den som lämpar sig bäst för Kvarntorpsugnen.

d. Luxemburg-skiffer.

Fyra prov på skiffer från olika trakter i Luxemburg och från olika djup under markytan ha erhållits. Samtliga prov hade hög vattenhalt (4-17%). Mischer-analys gav följande resultat

Prov	Olja i %	Gas, Nm <sup>3</sup> /t	aska i %
1	2,5	20,3	93,8
2	2,4	25,5	94,8
3	2,7	16,3	94,5
4	4,5	24,2	90,5

På grund av den låga oljehalten undersöktes endast skifferprov 4. Kolhalten på detta var blott 6,2 % och värmevärdet 530 kcal/kg.

Standardpyrolyse gav 3,5 vikts-% olja med en spec.vikt av 0,93 och en svavelhalt på 4,1 % samt 34,5 Nm<sup>3</sup> gas/t med en svavelhalt på 20 % och ett värmevärdé av 6000 kcal/Nm<sup>3</sup>.

Koksens eller askans värmevärdé var blott cirka 100 kcal/kg och dess smält punkt under 900°. Men kan nog väga påstå, att ingen av ovanstående skiffrar torde vara lämplig för oljeframställning. Ovanstående värmevärden är osäkra. Felaktigheter i bestämmingarna ha nämligen senare konstaterats, varför ett nytt prov 4 har begärts från Luxemburg. Det är troligt att värmevärdet på sälvt skiffer som koks är för lågt. Det finns andra skifferforekomster i ett distrikt Schomweiler, med en oljehalt upp till 6 %. Ett prov därifrån borde komhända undersökas.

#### e. Kongo-skiffer.

På skifferprov från Belgiska Kongo gjordes redan under 1951 vissa laboratoriemässiga undersökningar. Dessa ha i år fortsatts på nya prov, som uttagits söder om Stanleyville. 215 ton skiffer förpackade i drums anlände till Kvarnorna. Denna kvantitet skulle utgöra ett genomsnittspröv, men man kunde åtminstone sortera ut fyra olika kvaliteter.

Fischer-analys.	A	B	C	D
Fukt i %	2,9	7,1	7,1	6,0
Olja i % (torrt prov)	10,8	6,8	7,9	10,2
Pyrolysvatten i %	4,0	3,0	6,0	3,0
Koks i %	81,3	88,2	84,2	84,0
Gas, Nm <sup>3</sup> /t	20,5	18,5	22,0	23,4

Av dessa undersöktes endast A och B ytterligare. En standardanalys gav nedanstående resultat.

	A	B
Olja i vikts-%	9,8	5,4
Gas Nm <sup>3</sup> /t	34,0	25,0
aska i %	86	89

#### Analys av produkterna:

##### Oljan:

Spec.vikt	0,86	0,85
S-halt i %	0,6	0,6

Gasen:

	A	B
Värmevärde i kcal/Nm <sup>3</sup>	6060	5330
H <sub>2</sub> S-halt i %	5,9	2,4

Koksen:

Värmevärde i kcal/kg	250	100
----------------------	-----	-----

Det är alltså tydligt, att det översända provet var heterogen och då utsikterna ett kunna pyrolysera skiffern i en Kvarntorps-ugn varo små, krossades hela partiet och sallades och den mängd (110 t), som i kornstorlek låg mellan 25 och 70 mm, tillvaratogs för pyrolys i en Rockesholms-retort.

Partiet under 25 mm har reserverats för kommande försök.

Beträffande genomförandet av provdriften i HG-retorten hänvisas till en specialrapport; här skall dock slutresultatet redovisas.

Oljeutbytet blev endast 52 % av Fischer-provet. Oljans spec. vikt var 0,91 med en bensinhalt på dock 12 %. Den höll 1 % svavel och 4-5 % vax. En förklaring till det låga oljeutbytet är svår att finna. Visserligen har mera gas- och koks-kalorier erhållits än vid laboratorieförsöket, men kaloriförlusten (räknat på insatta skifferkalorien) är så hög som 34 % mot normalt 10 % eller därunder. En förbränning av olja och gas i retorten kan det knappast vara fråga om, då kvävehalten i gasen är liten. CO-halten är dock 3 %, medan CO<sub>2</sub>-halten är så hög som 37 % beröende av skifferns höga halt av Ca- och Mg-karbonat. En eventuell krackning borde resultera i mera gas och en lättare olja.

Den okondenserbara pyrolysgasmängden uppgick till 75-80 Nm<sup>3</sup>/t och gasens värmevärde var 3500 kcal/Nm<sup>3</sup>. De producerade gaskalorierna är dock icke tillräckliga att göra processen värmetekniskt självförsörjande. För att eventuellt göra detta möjligt måste dessutom kokskalorierna tillvaratas, alltså en kombination av koks- och gaseldad retort, t.ex. en Bergh-retort med gaseldade till-satsbrännare i schaktet. Detta skall under höstens lopp undersökas. Cirka 100 ton skiffer finns till förfogande för detta ändamål.

f. Colorado-skiffer.

Ur ett parti på 2300 säcker Colorado-skiffer uttogs olika prov. Dessa visade sig ha överensstämmande egenskaper, verfrö endast ett av dem undersöktes.

Skiffern, som var ganska svår att krossa, höll  
16,6 % C (härav 4,5 % karbonatkol)  
1,9 % H  
0,4 % S  
68 % aska

och hade ett värmevärde av 1305 kcal/kg.

Enligt Fischer gav den 9,7 % olja och  $18 \text{ m}^3$  gas/t.

En standardpyrolyse gav

9,4 % olja

$23,5 \text{ m}^3$  gas/t

85 % koks

Oljan hade 0,7 % svavel och var på grund av hög vaxhalt praktiskt taget fast vid rumstemperatur. Den hade en relativt hög halt av aromatiska kolväten. Dessa bensinhalt var ungefär 20 %.

Gasen höll 5 % svavelväte, 40 % väte och 34 % kolväten. Dessa värmevärde var  $4300 \text{ kcal/Nm}^3$ .

Koksons värmevärde var blott  $400 \text{ kcal/kg}$  och bakade redan vid pyrolysen i viss grad ihop sig.

Med hänsyn till det låga värmevärdet och koksons benägenhet att sintra vid låg temperatur kördes det stora prövet (140 t) i en provretort enligt HG-metoden. Beträffande detta försök hänvisas till en separat rapport. Slutresultatet av undersöningen blev, att oljeuthyget varierade under olika perioder mellan 53 och 88 % av Fischer-värdet. Oljans spec.vikt höll sig mellan 0,87 och 0,90 och dess bensinhalt mellan 16 och 24 %. Den okondenserbara rågasen, som erhölls i en mängd varierande mellan  $108$  och  $163 \text{ Nm}^3/t$ , hade ett värmevärde på  $3100$ - $3500 \text{ kcal/Nm}^3$  och en svavelhalt på cirka 1,5 %. En del driftstörningar resulterande i låga utbyten berodde bl.a. på att skiffersorteringen var odlingslig (12-32 mm).

Kaloribalansen visar, att retorten icke är självförsörjande, icke ens om kokskalorierna kunna utnyttjas. Ytterligare försök skola dock utföras under höstens lopp med resterande skifferparti (20 t).

#### g. Tyskland-skiffer.

Från trakten av Braunschweig i Tyskland har enlant skifferprov på cirka 20 kg. Ur krossningssynpunkt förhöll den sig som svensk skiffer. En elementaranalys gav

17,3 % kol (2,5 % härav karbonatkol)

2,6 % väte

3,6 % svavel

69 % aska

Värmevärdet 1640 kcal/kg

En Fischer-analys lämnade

7,6 vikts-% olja

4,9 " vatten

83,5 " koks

35 m<sup>3</sup> gas/t

medan vid standardpyrolyses erhölls

6,5 vikts-% olja

6,6 " vatten

83 " koks

55 m<sup>3</sup> gas/t.

Oljens spec.vikt var 0,94, dess svavelhalt så hög som 5,9 % och dess bensinhalt 30 %. Oljan var av aromatisk karaktär. Pyrolysgasen hade ett värmevärde på 6200 kcal/m<sup>3</sup> och höll

22,6 % H<sub>2</sub>S

9,5 % CO<sub>2</sub>

0,8 % CO

27,9 % H<sub>2</sub>

7,0 % C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>

32,2 % rest (N<sub>2</sub>+C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)

Koksen höll 11 % kol, 2,4 % svavel, 80 % aska och hade ett värmevärde på 750 kcal/kg, alltså troligen tillräckligt för att Kvarntorps-metoden skall kunna användas.

Per ton torr skiffer erhölls

66 kg råolja

450 g ammoniak

14,5 kg svavel

44 m<sup>3</sup> rengas

#### b. Canada-sanden.

I förra årsredogörelsen redogjordes för undersökningar över försök att utvinna olja ur Canada-sand enligt Ljungströms-förfahren. Alla för ett fältförfärdigande nödvändiga konstanterna varo bestämda genom laboratorieförsök.

Under årets lopp har Övering. Salomonsson besökt Bitumount-anläggningen i Canada. Denna hade icke varit i drift sedan 1949, men den hade underhållits väl och var i bästa skick. Den kan av oss få hyras för fältförsöken. En del kompletterande utrustning måste anskaffas, och för övrigt ansäg ing. Salomonsson, att allt låg väl till för genomförande av ett fältförsök.

Den fortsatta utvecklingen av Canada-projektet ligger för närvarande på det ekonomiska planet och handhaves av bolagelshanden direkt.

### 3. Mursten.

Murstenstillverkning av skifferaska och kalk har beskrivits i tidigare årsredogörelser. I förra årets meddelades, att man nog måste räkna med autoklavering i stället för med enbart ångbehandling av stenen. En relativt stor autoklav uppmonterades och en försöksstillverkning med aska av varierande kvalitet har genomförts under olika betingelser.

Den i den halvstora anläggningen tidigare tillverkade stenen hade haft en kvalitet, som varit ytterst ojämnm. Tillverkningsproceduren hade varit följande: Skifferaska av en bestämd gradering och pulverkalk blandades. Vatten tillsattes till vibrokonstens (cirka 24 %), varefter den erhållna massan under kraftig vibrering formades till byggnadsten av tegelstensformat. Stenen ångbehandlades därefter med direkt ånga vid atmosfärtryck. Villkoren för att stenen skulle bli av god kvalitet varo dels att kalken skulle upptaga så mycket vatten, att stenen vid ångbehandlingens början höll mindre än 18 % vatten, dels att kalken verkligen hade släckts vid blandningen före ångbehandlingen. Varo icke dessa båda villkor uppfyllda, inträdde sprickbildung och svällning av materialet (cirka 5 %). Om torrläckt kalk användes blir resultatet gott, men då det vid vibreringen fordras 24 % vatten och vid ångbehandlingen högst 18 %, måste en förtorkning ske före den senare behandlingen. Det ligger då nära till hands att i stället för vibrering gå in för pressning vid högt tryck, då vattenhalten kan ligga under 18 %. En annan fördel med pressning är bl.a. den, att stenen kan staplas direkt på autoklaveringsvagnarna.

För försöken har använts en hydraulisk press med ett totalt tryck av 300 t. Tyvärr kunde icke större provkroppar än kuber med 50 mm sida pressas. Askakalitet har använts. Kalken har varit med ånga torrläckt Kvarntorps-kalk. Den erhållna puderkalken höll 62 % CaO, var fullständigt utsläckt och av mycket ljusare färg än Kvarn-kalken. Även prov med högprocentig puderkalk från Sala har undersökts.

Vid användning av pressningsförfarandet har det visat sig, att en ändring av presstrycket från 250 till  $700 \text{ kg/cm}^2$  icke har någon inverkan på hållfastheten efter autoklaveringen. Beträffande vattenhalten vid pressningen har det fastslagits, att den, för att autoklaveringen skall kunna genomföras, för osintrad aska icke bör ligga högre än cirka 18 % och för sintrad aska icke högre än 8 %. Kalken bör vara väl torrläckt och ha så hög halt av fri CaO som möjligt. Dessa hydrauliska egenskaper har inget värde, när materialet autoklaveras. Kalkmängdens inverkan på hållfasthet och volymvikts framgår av diagram 1.

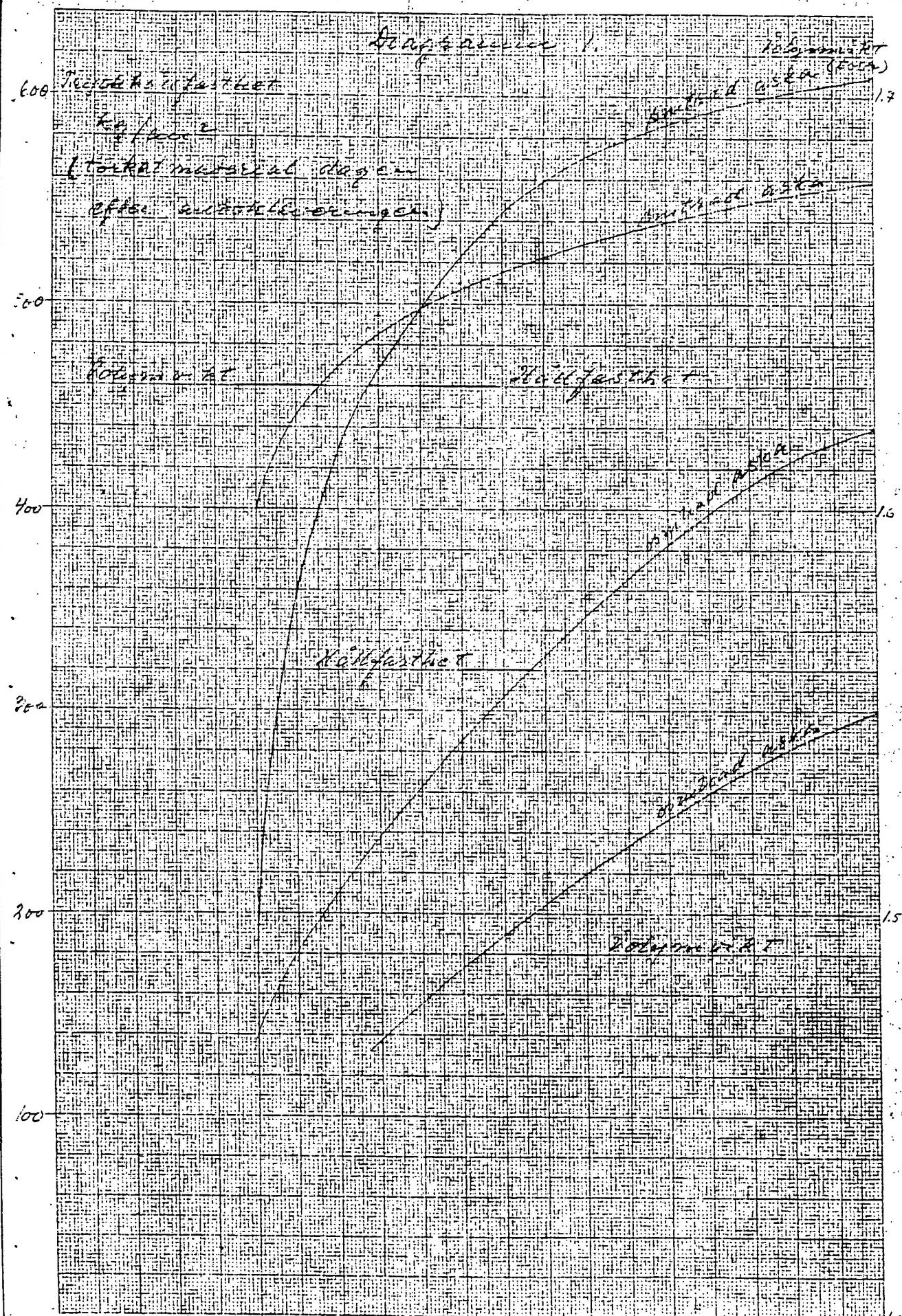
Askans gradering har vid pressning inte så stor betydelse som vid vibrering, varken ur volymvikta- eller hållfasthetssynpunkt. Graderingen bör dock väljas så, att allt material ligger under 6 mm med 10-20 % under 0,1 mm, när det gäller osintrad aska och 40-50 %, när det gäller sintrad aska. Volymvikten ökar något vid detta finare material. Före krossningen får sintrad aska endast hålla 5 % vatten, osintrad 10 %.

Autoklaveringen bör ske vid 8 at5 under 8-10 timmar. Såväl ett högre som ett lägre tryck försämrar hållfastheten. Ångförbrukningen blir cirka 1,1 ton per 1000 sten av normalformat.

Beträffande valet av aska måste denna uppfylla följande fordringar:  
När det gäller att tillverka massiv sten avsedd som fasadsten är osintrad aska den enda tänkbara. Stenens färg blir nämligen vackert röd. Hälsten och massiv sten, som ska putsas, tillverkas båst av sintrad aska. Den mest blir till färgen gråaktig, men den har mycket hög hållfasthet och uppvisar en sveavärt mindre vattenuppsugning vid samma porositet än sten tillverkad av osintrad aska (27 vol-vatten mot 42). Askan från Kinne-Kleva är ur alla synpunkter kvalitativt överlägsen Kvarntorpa-askan vid stentillverkning.

Volymvikten bör kunna hållas vid 1,50, men kan om sintrad aska och lämplig gradering användes, sänkas till 1,45.

Om en tillverkning av byggnadssten kommer i gång i Kvarntorp bör både fasadsten och massiv- eller hälsten tillverkas, enkr man genom sättning av askan på ett 25 mm såll ganska enkelt kan dela upp den i en sintrad aska ( $> 25 \text{ mm}$ ) och en osintrad ( $< 25 \text{ mm}$ ), som sedan var och en för sig får bearbetas.



#### 4. Cement.

Försök att dryga ut cement genom inblandning av skifferaska ha tidigare utförts både av oss och av andra intressenter. Ur min årsredogörelse 1947 citerar jag följande: "Av diagrammet framgår att askan icke förhåller sig som ett inert material utan deltar på något sätt vid bindningen och hårdningen. Malningsgraden är av stor betydelse. En inblandning av 25-40 % mycket fin aska skulle alltså kunna tillåtas, men betongen får i sinra avseenden vid tillstsats av aska icke önskvärda egenskaper. En liten kalkhalt i askan gör att betongen gärna vill svälla samtidigt som frostbeständigheten minskar och hårdnandet förröjes". Hållfasthetsminskningen uppgår, om askan är fint mald (siktrest på 0,06 mm maskor 1 %) och inblandningsprocenten 20 %, till endast 5 %. Den fria kalkhalten i aska från Kvarntorps-ugnarna uppgår till cirka 0,4 %, en halt som troligen icke har någon betydelse, em det gäller inblandning av endast 20-30 %.

Det föreligger ett patent att på detta sätt framställa ett s.k. blandcement av A.V. Carlsons dödsbo av den 18 dec. 1947 (No. 120930, Klasse 80 C:3105). Detta patent har förvärvats av ett konsortium, som trätt i kontakt med Dansk Andels-cementfabrik i Aalborg. Dir. Wiborgh, som sedan ett flertal år varit i kontakt med detta konsortium, och jag ha haft ett par sammanträffanden med dem och undersökningar av detta blandcement pågå dels i Danmark, dels i Kvarntorp. Ett parti aska har sänts till Aalborg för framställning av cement, som skall provas praktiskt i större skala.

I samband med de undersökningar, som danskarne utfört, har från Dansk Andels-cements sida föreslagits att skifferaska blandas med cementmaterial och brämes tillsammans med detta. Det erhållna cementet skulle få andra och bättre egenskaper än vanligt cement, beroende på askans kemiska sammansättning (Al- och Fe-mängderna). Bland annat skulle detta specialcement bli salt- och sulfat-beständigt. Ett större parti aska har sänts till Aalborg. En nackdel vid denne tillverkning tycks vara, att cementräismetts fuktighetshalt måste hållas högre än normalt, vilket tyder, att kaloribehovet ökar vid bränningen.

Emellertid finns också en s.k. torrmetod för framställning av cement. Dir. Wiborgh har tillsammans med danskarne besökt den firma i Tyskland, som utarbetat metoden i fråga. Askan har sänts till Tyskland för tillverkning av ett provparti cement. Kunde man i stället för aska använda stybb så skulle en ganska värdefull kaloribesparing kunna ske.

När under höstens lopp resultatet från undersökningen i Tyskland och Danmark kommer att föreliggä skall hela problemet diskuteras och en plan för det fortsatta arbetet framläggas. Det är möjligt att detta blir av sådan omfattning att en orgeniker eller silikatmästare anställas på laboratoriet. För en sådan finns ju även ...

### 5. Underjordisk skifferpyrolysa.

De laboratorieförsök, som skulle föregå eventuella fältförsök att underjordiskt pyrolysera eller förgasa skiffer, ha drivits så långt som möjligt är och ha nu i det närmaste avslutats.

I en elektrisk rörugn har antändningstemperaturen för skiffer och skifferkoks bestämts dels i luft, dels i syrgas. Vid en upphettningshastighet av 50° per timma erhölls följande antändningstemperatur, för skiffer i luft 380°, i syrgas 260° och för koks i luft 380°, i syrgas 330°. I syrgas erhålls alltså lägre antändningstemperatur än i luft. Den är lägre för skiffer än för koks. Antändningstemperaturen blir lägre, om syrehalten ökar per tidsenhet.

Om skifferpyrolysen sker vid närvaro av rökgaser erhålls en del icke önskvärda effekter. Samtidigt med att oljeutbytet sjunker med 15-20% för sämras oljekvaliteten så till vida att oljans svavelhalt ökar kraftigt, spec. vikten höjs och värmevärdet sänks med ett par procent. Dessautom uppstår svårigheter med kondenseringen. Rökgaserna få således ej passera genom pyrolyszonen.

Vid förbränning av koksen erhålls en rökgas, som preliminärt får följande sammansättning.

1 - 3 % CO

15-17 % CO<sub>2</sub>

1 % O<sub>2</sub>

1 % SO<sub>2</sub>

1 % H<sub>2</sub>

1 % kolväten

78 % N<sub>2</sub>

Enligt det uppejorda programmet skulle också bestämmningar av bl.a. gasgenomsläppligheten i koks, aska och kalksten utföras, men det är sannolikt att ett litet fältförsök skulle ge bättre och säkrare resultat än laboratorieförsök. Ett sådant fältförsök planeras och kommer att igångsättas parallellt med att ytterligare några laboratorisundersökningar utföras. Först när resultaten av dessa båda försök föreliggia kan det större fältförsöket planeras och kostnadsberäknas.

### III. Oljeproblem.

#### 1. Oxidation av kolväten.

Katalytisk luftoxidation av kolväten har under de senare åren fått stor betydelse. Av litteraturen framgår, att maleinsyra ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ) och o-phthaltsyra ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ ) torde vara de produkter, som är svartast att framställa. Dessa produkter har stor användning inom konstmasseindustrien och den tillverkning av dem, som föreligger inom landet, är icke tillräcklig. De råmaterial, som i Kvarntorp kunna tänkas komma i fråga, är bensin eller gasol.

Apparatur och arbetsmetoder är i några mån speciella, men vi ha numera i Kvarntorp fått en ganska stor erfarenhet av liknande processer (katalytisk raffinering av skifferbensin, katalytisk syreborrtagning ur gas, Claus-processen och Girdler-konverteringen).

Undersöckningen av kolvateoxidationen, som började med sikte på ovan nämnde produkter, skall sedan fortsätta med svårare försök att framställa alkoholer, aldehyder etc.

Leboratorieförsöken att framställa maleinsyra och phthaltsyra ur bensin är nu avslutade. Vid oxidationen av skifferbensin med alla i denna ingående kolväten kan en hel serie produkter såsom t.ex. alkoholer, aldehyder, syror och fenoler bildas, varför ett omfattande arbete har nedlagts på metoder att analysera modellsubstanser och blandningar av dessa. Analysproblemet är ännu icke slutgiltigt löst, varför det skall upptagas till föryad behandling med användning av polarografiska och spektrografiska metoder.

Den katalytiska oxidationen av bensol till maleinsyra har undersökts särskilt grundligt. Reaktionsmekanismen har utretts och sådana reaktionsbetingelser och en sådan katalysator har funnits, som ger högre utbyten än vad som framgår av litteraturuppgifter. Cyklo-hexen, cyklopentan och furan ger lika höga utbyten som bensol, cyklohexan och cyklopentan ger något lägre, medan olifatiska kolväten ger mycket lägre utbyten. Tiofen inverkar icke skadligt på katalysatorn.

Samtliga skifferbensinfractioner från pentan-t.o.m. trimetylbensolfractionen ger maleinsyreanhhydrid som huvudprodukt. Utbytet stiger kontinuerligt med kolkpunkten från 18 % för pentanfractionen till 29 % för trimetylbensolfractionen, motsvarande 0,24-0,28 kg per kg bensin.

De tre xylolisomererna ha studerats särskilt.  $\alpha$ -xylol ger en blandning av ftalsyreathydrid och maleinsyreathydrid i molförhållandet 3:1 vid ett maximalt utbyte av den första på cirka 42 mol-% av ingående xylol, vilket motsvarar 0,59 kg ftalsyreathydrid och 0,13 kg maleinsyreathydrid per kg  $\alpha$ -xylol.  $N$ -xylol och  $p$ -xylol ge icke, som man skulle vänta,isoftalsyra resp. tereftalsyra utan endast maleinsyreathydrid (0,32 kg per kg xylol).

Xylol- och trimetylbensolfraktionerna ur skifferbensin ge ett dåligt utbyte av ftalsyreathydrid (cirka 0,1 kg ftalsyreathydrid och 0,2 kg maleinsyreathydrid per kg bensin). Detta tyder på mycket låg halt av  $\alpha$ -xylol.

Ingen fraktion inom området 30-170° av skifferbensin är tänkbar för ekonomisk produktion av de båda anhydriderna.

Om skifferbensin skall användas som råvara måste den först aromatiseras, så att tamligen ren koncentrat av bensol och  $\alpha$ -xylol erhållas. Sådana aromatiseringsförsök äro under arbete och först då dessa avslutats kan frågan om en fortsättning av oxidationsförsöken återupptas.

Undersökningar över möjligheten att använda 170-250°:a fraktionen ha påbörjats. Man får i detta samband naturligtvis icke helt bortse från det alternativet att inköpa bensol och oxidera denna till maleinsyreathydrid. En befintlig apparatur i halvstor skala kan efter enkel ombyggnad användas för detta ändamål. Ovanstående undersökningar utföras av samma personal, som syssla med syreproblemet. Detta måste först lösas, innan några större försök med oxidationen igångsätts.

## 2. Impregneringsolja.

De sedan ett år tillbaka pågående systematiska impregneringsundersökningarna gingo ut på att söka finna de impregneringsbetingelser, som för minsta mängd skifferolja (Bo III) gav ett fullimpregnerat virke, utan att virket efter en tid blev klibbigt av oljen. Jämförande försök med kreosotolja skulle också utföras.

De första orienterande försöken gav vid handen, att om impregneringen skedde under de för kreosotoljan gällande normalbetingelserna erhölls icke fullimpregnering med normal oljeätgång. Man borde arbeta vid något högre tryck under kortare tid och vid en temperatur av omkring 100°. Oljeinträngningen i virket brukar undersökas genom att parprov uttages. Det har konstaterats att misvisande resultat erhållas mycket ofta, varför vi numera gör så, att en itusigning längs virket göras, varvid man erhåller en fullt tydlig bild av tärnan, splindern och den senares impregnering.

Oljetrycket höjdes från normalt  $9 \text{ kg/cm}^2$  till  $10$  å  $12 \text{ kg/cm}^2$  och trycktiden varierades från  $15$  till  $25$  min. Vid en tid av mellan  $20$  och  $25$  min. erhölls det största impregnationsdjupet med mättlig oljeåtgång. Dock uppnåddes icke vid alla försöken full impregnering, vilket däremot var fallet, om kreosotolja användes under motsvarande betingelser. Någon större skillnad i oljeåtgången per  $\text{m}^3$  vedrörat, kunde ej konstateras, om Eo III eller kreosotolja användes. Oljemängden per  $\text{m}^3$  vedrörde dock sig ungefär proportionellt mot splinttjockleken.

För att om möjligt förbättra inträngningen av skifferoljan har blötlagt virke med  $30$ - $40$  % fukt använts vid impregneringen. Det konstaterades därvid att splinten kan uppdelas i en yttre lättimpregnerbar och en inre svårimpregnerbar zon närmast kärnan. Vid en hög fuktighetshalt på den svårimpregnerbara delen upptages oljen lättare och impregneringen når in till kärnan.

Kreosotolja har särskilda en viss överlägsenhet gentemot Eo III, när det gäller inträngningsförmågan. Detta kan bero på att kreosotoljans viskositetskurva är betydligt lägre och flackare än Eo III's. Om Eo III blandas med s.k. Eo II också från Kvarntorp får man en olja som vid  $100^\circ$  ungefär har samma viskositet som kreosotoljan. Vid en serie impregnationsförsök med denne blandning erhölls också bättre inträngning än med enbart Eo III.

Vid alla impregnationsförsök utförda med Kvarntorps olja erhölls tydligt ett virke, som vid lagring i solsken nästan genomsände visade en kraftig tendens till smetning. Virke impregnerat med kreosotolja visade avgjort en mindre sådan tendens och den smetning, som förelag i början, gick tillbaka efter en viss lagringstid, därigenom att oljan sökte tillbaka in i virket. Vid med skifferolja impregnerat virke övergick den smetande oljan till hartsliknande produkter, som kunde falla bort, samtidigt med att genom ytterligare soluppvärming ny smetighet kunde uppträda.

En blandning av  $30$  % skifferolja och  $70$  % kreosotolja kan av hittills utförda undersökningar att döma betraktas som god impregnationsolja, fullt jämförbar med kreosotolja.

Impregnationsförsöken kunnar ännu icke betraktas som avslutade. Nya blötlaggningsförsök och försök med Ljungströms olja, som hittills icke varit tillräcklig, skola utföras under höstens lopp. I samarbete med SJ har ett antal sliprar impregnerats med olika oljor. Dessa sliprar kommer av SJ att under vintern lopp nästa år utläggas på en bansträcka med särskilt stora påkänningar. Vi kommer att följa dessa prov.

### 3. Krackning av skifferolja.

Den svenska skifferoljan är på grund av sin starkt omättade karaktär svår att kracka. Krackningen bör-troligen som tidigare framhållits, ske under hydronde betingelser. Tidigare försök, utförda bl.a. i USA, bekräfta detta. När salpeterprojektet blev aktuellt, sökte vi möjligheter att, i den händelse att Ljungströms-anläggningen skulle falla ifrån, på annat sätt ersätta Ljungströms-gasen, alltså få fram en vätgaskälla. Krackning av skifferolja blev då åter aktuell och firma Uhde i Tyskland föreslog att prov på toppad skifferolja skulle sändas till USA för att hos firman Curran Carbonizing and Engineering Co., St. Louis, kracka densamma termiskt i deras s.k. Curran-koksugn.

Resultatet från dessa försök har nu anlånt i form av en rapport, medan prov på de fallande produkterna äro på väg.

Den i Kvarntorn toppade skifferoljan underkastades en vakuumdestillation varvid erhölls en destillatmängd av 44 vikts-% med en spec.vikt av 0,922. Den tunga återstoden krackades i en Curran-koksugn med följande resultat.

61 % destillat

18 % koks

13 % gas

8 % förluster

Räknat på toppad olja blir resultatet

44 % vakuumdestillat

34 % koksugnsdestillat

7,5 % gas

10 % koks

4,5 % förluster

Vi hade begärt att få fullständiga analyser på fallande produkter. Detta gjordes tvärr endast på koksugnsdestillatet och gasen.

Koksugnsdestillatet: Spec.vikt 1,08

Dest. ASTM

10 % < 270°

20 % 300°

30 % 320°

40 % 335

50 % 345°

Svavel % 1,6

Gasen:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  2,4 %

$\text{O}_2$  1,7 %

$\text{H}_2$  24,7 %

$\text{N}_2$  4,8 %

CO 3,8 %

$\text{CH}_4$  och tyngre kolv. 58,6 %

Omättade kolväten 4,0 %

Värmevärde 10000 kcal/m<sup>3</sup>

Tyvärr angavs icke hur stor gasens gasolhalt var, men med tanke på att halten omättade kolväten blott är 4 % torde metänahalten vara den avgjort större delen av de mättade kolvätena. Gasen bör emellertid vara lämplig för framställning av vete till ammoniakanläggningen och bör kunna lämna vätesgas i en mängd, om motsvarar 30 t ammoniak/dygn.

Genom krackningen har oljen förändrats mycket litet. Av hela destillatmängden 78 %, torde blott cirka 7 % bensin kunna erhållas, medan resten icke har några värde än utgångsoljan. Möjligem kan den säljas som eldningsolja II.

Egon analys på koksen har icke erhållits, utan utlåtande över dess användbarhet får anstå, tills provet anlänt till Kvarntorp.

Man skulle naturligtvis kunna tanka sig, att man låt destillatet undergå en föryad krackning, men det förefaller som om krackning i den föreslagna Curran-koksugnen icke vore det lämpligaste forfarandet. Den fundamentala svårigheten är, att utgångsöljan är för fattig på vete.

Det är möjligt, men fogt troligt, att man, när analyserna på de fallande produkterna utförts, får en annan bild av läget.

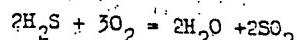
#### IV. Gasproblem

##### I. Syreproblem

Försöken med borttagning av syret i rågassen ha under hela året pagatt laboratoriemässigt och resulterat i att en halvstor anläggning (100 m<sup>3</sup> rågas/h) för närvarande är under uppförande.

Tre metoder ha studerats nämligen termisk syreborttagning, katalytisk syreborttagning och reduktion med koks. Ing. Hämmer har avlämnat speciella rapporter häröver, varför jag här blott helt kort sammanfattar resultaten.

Vi den termiska syreborttagningen är huvudreaktionen vid en tekniskt lämplig reaktionshastighet (temp. > 350°)

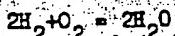


Omsättningen är icke fullständig. Parallelt reagerar svavelväset och svaveldioxiden med kolväxten under bildning av svavelrika, högkokande, viskida tjärer eller beck. Dessa produkter sätta igen värmeväxlare och försämra värmeförföringen i dessa. Vid nedkylning av gasen till daggrunden reagerar svavelväset och svaveldioxiden under bildning av fritt svavel och svavelförningar, varvid det bildas kletiga emulsjoner av svavel- olja- vatten.

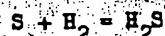
Huvudreaktionen sker i själva verket på väggarna i reaktorn, alltså katalytiskt. Väggarnas katalytiska aktivitet avtager emellertid mycket snabbt och syreborrtagningen blir alltför ofullständig.

Den katalytiska syreborrtagningen har utförts på olika bärare med Cobaltmolybdat som katalysator.

På katalysatorn sker de båda konkurrerande reaktionerna:



Det bildade svavelet reagerar med väset i rågasen enligt reaktionen



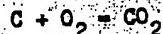
eller också kan det förängas. Om syrehalten stiger över ett visst värde, bildas mer svavel än som kan bortskaffas och katalysatorn sätter igen sig med svavel. Minskas syrehalten igen bortföres svavel och katalysatorn blir åter aktiv. Det finns en kritisk syrekonzentration, som ligger vid eller nägot under 1 %.

Förutom denna reversibla inaktivering finns en regenererbar orsakad av kolbildung samt en irreversibel orsakad av sintring eller omkristallisering av katalysatorn.

Kolbildungen är obetydlig. Den beror på övertemperatur, som kan inträda vid plötslig ökning av syrehalten. Vid regenerering genom renbränning erhålls åter full aktivitet.

Den irreversibla inaktiveringen har visat sig vara mycket obetydlig.

Fullständig borttagning av syret kan ske, om gasen vid  $300-400^\circ$  ledas över exempelvis koks från Rockefellers ugnen enligt reaktionen



Det är ju samma reaktion som man eftersträvar att få i Kvarntors-retorten, varför den bästa lösningen naturligtvis vore om så också kunde ske. En koksugn enbart för att lösa syreproblemet är troligen konstruktivt sett med tanke på den livsfarliga svavelvätehaltiga rågasen en besvärlig uppgift.

Det förfaller sälunda som om det katalytiska färfarandet wäre lösningen på syreproblemset. Då det tekniskt och ekonomiskt också synes möjligt, uppföres för närvarande en halvstor anläggning, i vilken man får räkna med 3 månaders effektiv drift, innan en industriell anläggning kan projekteras.

## 2. Rökgaserna.

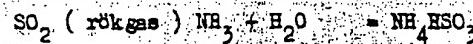
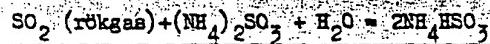
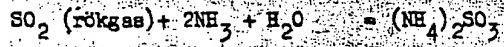
### a. Rening av rökgaserna.

I förra årsredogörelsen meddelades, att efter de preliminära undersökningar, som utförts på laboratoriet, återstod det endast tre metoder, som kunde tänkas komma i fråga vid  $\text{SO}_2$ -renings av rökgaserna i Kvarntorp, nämligen tvättning av dessamma med ett organiskt lösningsmedel, med ammoniakaliskt vatten eller med enbart vatten, ur vilket svaveldioxiden därfter skulle adsorberas på aktivt kol och sedan utdrivas från detta.

Den förra metoden att tvätta ut svaveldioxiden med ett organiskt lösningsmedel bortfaller av den orsak, som då anfördes, nämligen den låga  $\text{SO}_2$ -halten i rökgaserna.

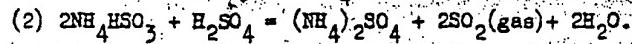
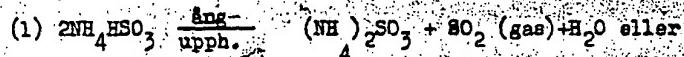
Det återstår sälunda de två andra metoderna. I stället för att först tvätta ut svaveldioxiden med vatten och sedan adsorbera denna på aktivt kol har vi försökt använda detta senare direkt som adsorptionsmedel.

Utvättningen med ammoniak tillgår så, att rökgasen nedkylles och befrias från stoft i ett filter eller skrubber, varefter den passerar ett eller flera absorptionstorn. Till dessa sker en tillsts av vatten och ammoniak, vilken regleras så att utgående tvättvättska endast håller bisulfit.



Det gäller vid denne process att försöka hålla så låg temperatur som möjligt, emär utvättningen då blir bättre och  $\text{SO}_2$ -koncentrationen i utgående lösning högre. Driftbetingelsarna i tvättornet måste dessutom vara sådana, att ammoniakförlusten i utgående rökgaser hålls nere.

Ur ammoniumbisulfitlösningen kan  $\text{SO}_2$  utvinnes enligt följande två reaktioner:



Vid den förra reaktionen (exoptionsprocessen) går lösningen i restur till absorptionstornet för ny utvättning, meden vid den senare ammoniumsulfatet kristallisera ut. Motsvarande mängd ammoniak måste ersättas vid absorptioenen, varför ammoniakförbrukningen blir stor.

Om svaveldioxiden skulle utdrivas med svavelsyra skulle vid tvättningen av

hela rökgasmängden per år erhållas ictke mindre än cirka 80000 t. ammoniumsulfat. Svavelsyra- och ammoniakförbrukningen skulle bli cirka 20.000 resp. 60.000 t. Den maximala ammoniumsulfatkonsumenten i vårt land beräknas kunna bli 30.000 t mot nuvarande 12.000-14.000 t. Svavelsyra- och ammoniakförbrukningen är ju ganska anseelig.

Svavelsyran kan naturligtvis utbytas mot salpetersyra (80.000 t/år), då motsvarande bildad produkt blir ammoniumnitrat i en kvantitet på cirka 100.000 t/år. I Treil i Canada sker  $\text{SO}_2$ -avdrivningen med svavelsyra. Ammoniumsulfatet är där nämligen en mycket begärlig produkt. Vi kommer att utföra avdrivningen med ånga. Vi kunnadock icke helt komma ifrån sulfatbildung, snar rökgaserna håller ett stort luftöverskott, varigenom en oxidation till sulfat äger rum. I Trail uppgives denna oxidation till 40 %, vilket snällartid icke bekräftats vid våra försök, där oxidationen tycks kunna hållas nere vid cirka 10 %. Uppgifter, som stöda detta, finns också i litteraturen. Vid 10 %'s oxidation blir ammoniakförbrukningen cirka 4000 t/år. Här till kommer förlusten i avgående rökgaser, vilken beräknas uppgå till 500 t/år. Som huvudprodukt erhållas 70.000 t  $\text{SO}_2$ /år och 16.500 t  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Sulfatet kan naturligtvis överföras i nitrat men då mängden motsvarar Sveriges ytterligare behov, förefaller det vara bättre att att sälja det direkt.

Offert på en halvstor anläggning ( $5000 \text{ m}^3$  rökgaser/h) har erhållits från firma Dr. Otto o. Comp. i Bochum, men då deras anbud var så högt som 235.000 DM och då detta ändå icke inkluderade byggnader, fundament etc. har en ny offert begärts på en anläggning med en kapacitet av högst  $2000 \text{ m}^3$  rökgas/h.

Innan vi kommer att taga ställning till en eventuell beställning av en halvstor anläggning skola vi under några månader göra försök i en bänkkapparat (6" kolonn), som för närvarande uppmonteras.

Den andra metoden, adsorption av svaveldioxiden på aktivt kol, har undersökts rent laboratoriemässigt under några månader. Processen tillgår så att den nedkylta och stoftfria rökgasen passerar en behållare med aktivt kol. Härvid uppladdas detta med  $\text{SO}_2$ . Vid mättmed avdrivs denna med ånga och det aktiva kolet kan därefter på nytt användas. Ur ång- och  $\text{SO}_2$ -blåndningen utkondenseras vattnet och  $\text{SO}_2$  erhålls i ren form. Den kan efter torkning komprimeras.

Metodens lönsamhet beror till mycket stor del på kolets livslängd. För närvarande undersöks i laboratoriekala tyskt, amerikanskt och svenskt kol. De tyckes alla vara användbara. Skillnad mellan dem föreligger med avseende på graden av uppladdning och ångförbrukningen vid desorptionen. En halvstor anläggning ( $3 \times 200$  liter aktivt kol) är under projektering och uppförande.

En oväntad liten oxidation av  $\text{SO}_2$  till  $\text{SO}_3$  inträder vid adsorptionen. Den har vid hittills utförda försök endast uppgått till cirka 3 %.

b. Luftförningar i Kvarntorps omgivningar.

De sedan flera är pågående analyserna av luften i Kvarntorps omgivningar ha under året fortsatts.

Den relativa bestämningen av svaveldioxid enligt Liesegang har förutom höga värden inom verket även givit ganska höga sådana i omgivningarna. Värdet av dessa analyser är kanske icke så stort som vi från början trodde, varför för närvarande andra metoder övervägas.

Halten svavelvätet i luften på ett antal platser i och runt Kvarntorp har under året bekräftats. De platser, som inom verket, visat de högsta värdena på svavelvätet är askhögarna (cirka 15 p.p.m.), pumpstationen för pyrolysvattnet (cirka 20 p.p.m.) och i all synnerhet Ljungströms anläggningen. Sedan denna anläggning kommit i drift har svavelvätethalten i luften därömkring stort ökat. Öster om anläggningen kan svavelvätet påvisas på 1,5 km avstånd. Även i Kivesta har svavelvätet kunnat påvisas.

Uppsmällingen av nederbördsvattnet från 20 olika stationer har fortsatts. Uppmätningar av damm- och sulfatmängder samt bestämning av pH ha givit vid handen, att damm-mängden uttryckt i ton/ $\text{km}^2$  och månad har i jämförelse med föregående år minskat något i västlig riktning, medan den har ökat kraftigt i nordostlig (100 % i bostadsområdet) och är stort sett oförändrad i övriga riktningar. Asktransportören var under en del av året en kraftig dammkälla.

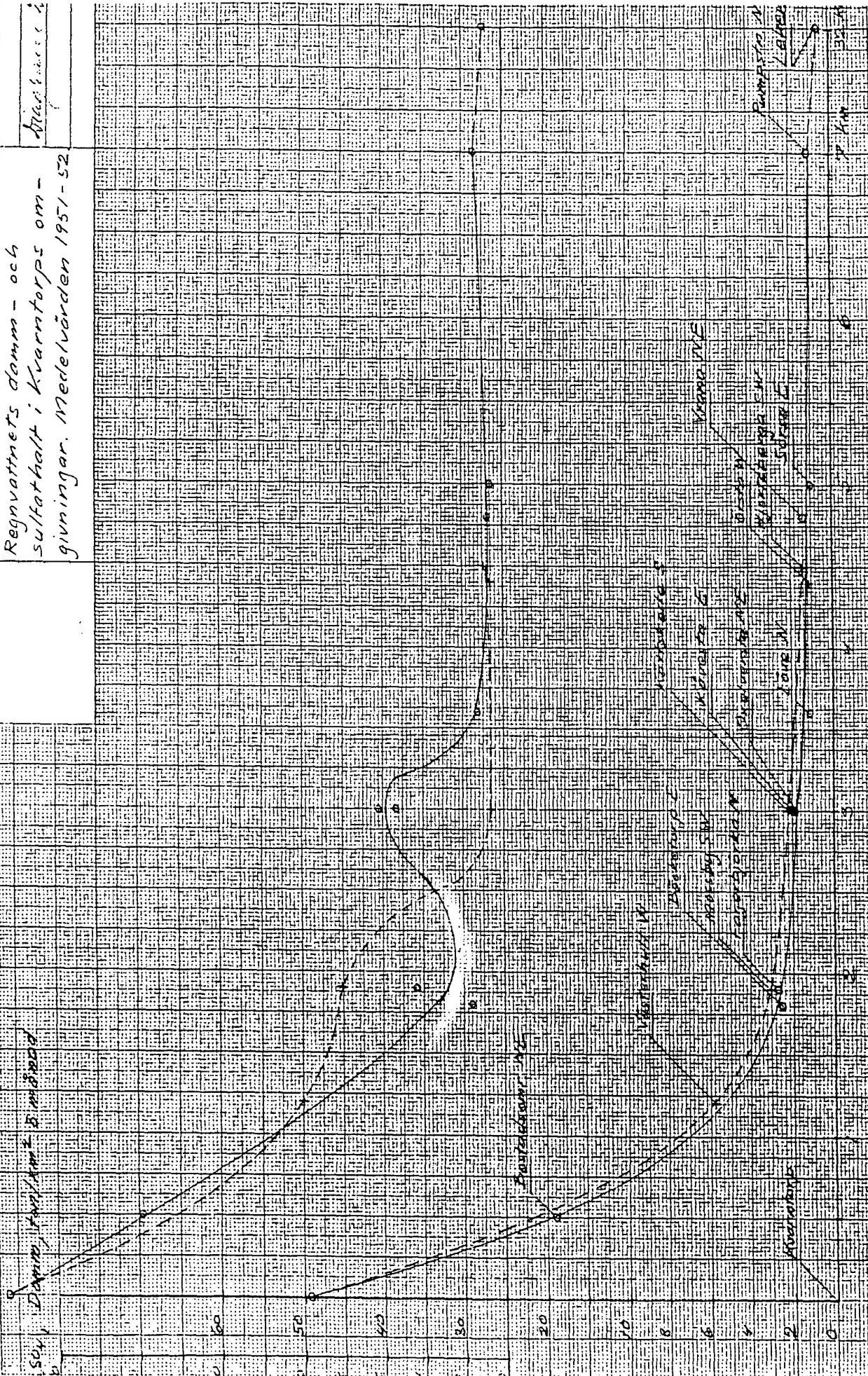
Sulfatmängden i ton/ $\text{km}^2$  och månad har ökad i sektorn N-E-S, på flera stationer t.o.m. kraftigt, exempelvis på Ljungströms anläggningen, där den stigit från 2,6 till 6,0, och i Kivesta. At SW har en genomsående minskning skett. Förändringen i den första sektorn kan nog delvis tillskrivas den ökade röktuvecklingen från brottet, medan orsaken till förbättringen At SW nog beror på mindre röktuveckling från askhögarna.

Analyserna på de olika stationerna framgår av diagram 2.

pH-värdet på nederbördsvattnet är oförändrat från förra året.

Söd. Dammsjön 22.8.1952

Regnvattens domms- och  
saltkhalt i Kvarntorps om-  
givningar. Medelvärden 1951-52



c. Korrosion och rostning.

Korrosion.

Korrosion i cisterner för råolja och råbensin.

Aviskten med korrosionsundersökningarna i råolje- och råbensincisternerna var dels att bestämma korrosionens intensitet och utbredning, dels att försöka utröna vilket material och vilken ytbehandlingsmetod, som motstår angrepp från oraffinerade oljeprodukter.

Korrosionen är kraftigast i cisterntaket och på överdelen av manteln, där järnplåten oftast är fri från vätsaka, och där alltså gasen och fukten mer än vätskan orsakar ökad korrosion. Den har uppmätts på inhängda järnplåtar.

Utryckt i  $\mu$ /år är den på en gasbensincistern i taket 40 och på sidorna 35, medan den på botten i en råoljecistern endast är 5.

Som ytbehandling av järnplåt har undersökts varmförzinkning, metallisering och olika färgbeläggningar.

Varmförzinkningen är svår att genomföra på redan färdigställda cisterner och den är också mindre lämplig, eftersom sinkfrätningen är ganska hög,  $11 \mu$ /år i taket och  $8-9 \mu$ /år på sidorna.

Förzinkning enligt metalliseringssmetoden är genomförbar och även lämplig. Efter  $4 \frac{1}{2}$  år kumma på plåtarna, placerade vid taket i en gasbensincistern inga angrepp konstateras. På plåtarna vid sidorna har på något ställe beläggningen lyfts upp genom att bensin trängt in och angripit zinken. Plåtar på botten i en råoljecistern ha upptäckt ett gott och ett dåligt resultat. Detta senare beror troligen på olämplig förbehandling eller dålig metallsprutning. Dessa senare undersökningar fortsätta.

Organiska ytbehandlingsmaterial, såsom plast-, harts-, tjär- och färgkomponerade produkter uppgivnas besitta erforderliga korrosionsskyddande egenskaper, men det har visat sig, att de åldras och falla sönder efter 2 till 3 år. Undersökningen fortsätter emellertid med nya produkter.

Vad slutligen aluminium beträffar har den sådana egenskaper, att varken råolja, råbensin eller atmosfären efter  $4 \frac{1}{2}$  år angripit detta material.

Efter hand bör, vilket också sker i USA, angripna cisterntak utbytes mot tak av aluminium. Men måste därvid tänka på att detta väl isoleras från manteln, snar eljest galvanisk korrosion inträder.

Korrosion i cisternerna är med tanke på brand- och explosionrisk alltid allvarlig, varför rengöring och besiktning av cisternerna måste utföras med jämna mellanrum.

Korrosionsundersökningarna av på västkusten förlagda gasolflaskor pågår.

Likaså provas metallpastor uppbyggda på aluminium eller sink under olika atmosfäriska och driftstekniska betingelser. Vissa plastmaterial kunnat kanske få en viss användning i Kvarntorp.

#### Rostning.

I juni 1950 utsattes ett antal järnplåtar i koncentriska cirklar omkring Kvarntorp. Statens Provningsanstalt granskade dessa i juni i år. Viktsmänskningen resp. ökningen av plåtarna framgår av diagram 3, som får tala för sig själv. Det höga värdet 1 km söder Kvarntorp beror på röken från esktipparna i brottet.

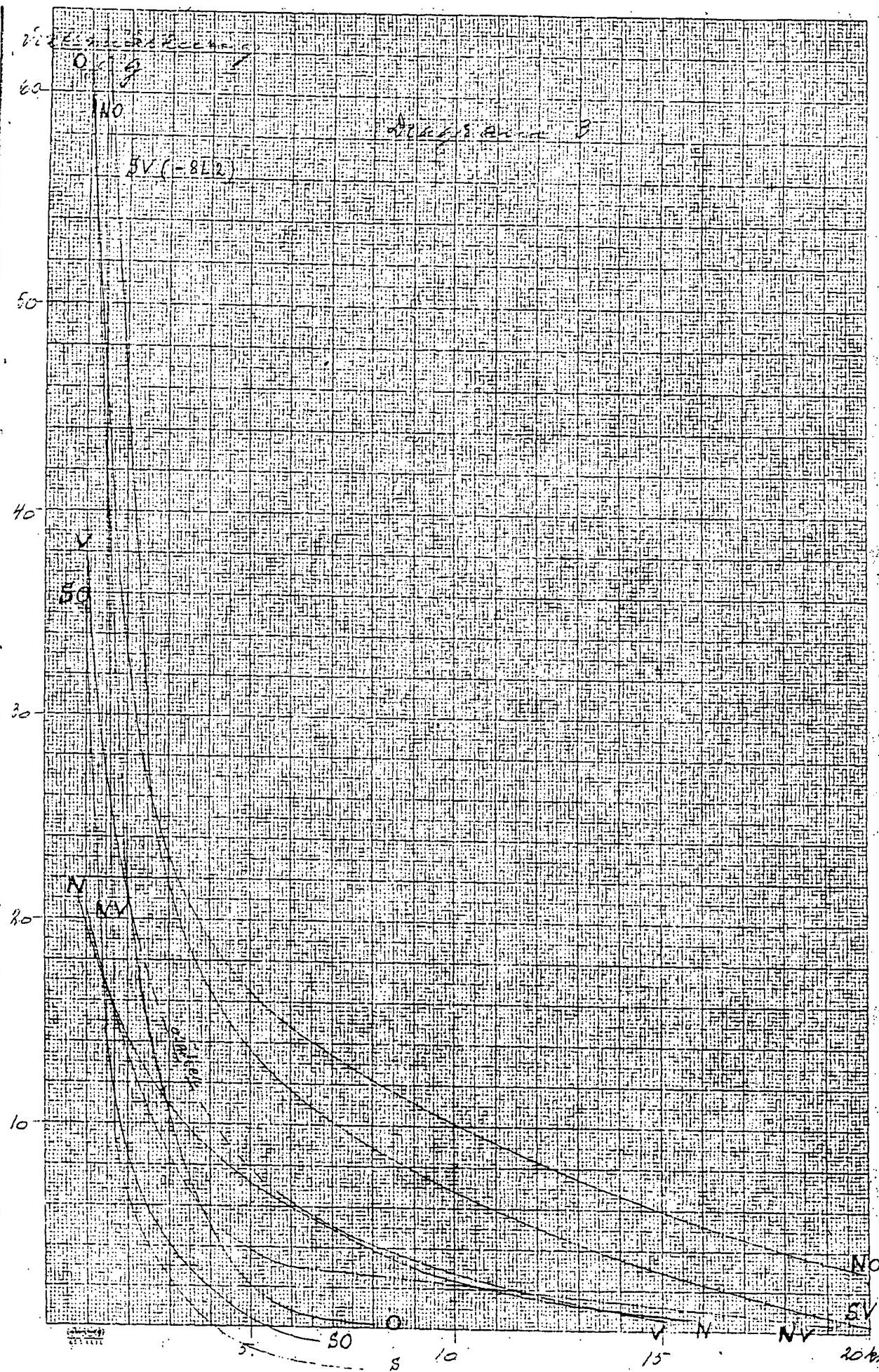
På samma sätt har viktssmänskningen av de 1947 uppsatta plåtarna inritats i diagram 4. Antalet plåtar är icke så stort, varför de dragna kurvorna är osäkrare än de som gälla för perioden 1950-1952.

#### Målningssundersökningar.

De under många år pågående målningssundersökningarna i Kvarntorp visa, att rätt utförd rostskyddsmålning med grundfärg och pansartäckfärg ger ett målningsskydd under 7-9 år, medan fyra strykningar med s.k. klorkautschukfärgar lämnar ett skydd under 3-4 år. Däremot börja tjära och asfaltliknande rostskyddsmålningar i allmänhet undvikas, då livslängden icke blir mera än högst 2-3 år. Målningar på en först metallbelagd järnyta beräknas ge betydligt bättre resultat än den bästa rostskyddsfärg.

Skyddsmålning av betongolv och betongkonstruktioner utsatta för yttre frätningar och vittringsprocesser har visat sig i vissa fall vara nödvändig. En sida har också börjat tillämpas i mindre omfattning.

I samband med pågående träimpregneringsundersökningar har också utförts en del provmålningar utomhus av trävirke.



- 29 -  
V. Driftproblem.

I. Kvarntorps-ugnen.

I Kvarntorps-ugnen erhålls ett relativt lågt utbyte av olja och gas, samtidigt med att syrehalten i rågassen från denna ugn är hög. Systematiska undersökningar i ett provfack av Kvarntorp I påbörjades för över ett år sedan och pågår ännu. Det är i första hand retortiden som är föremål för vårt intresse. Speciella rapporter är uppgjorda och överlämnade till driften. Nedanstående är en sammanfattning av vad som hittills framkommit.

De faktorer, som ha studerats, ha varit temperaturförhållandena och värmeöverföringen i retorten, tryckförhållandena i densamma, syreinläckaget och stybbens inverkan.

Det har konstaterats, att skiffernas uppehållstid i retorten skulle vara tillräcklig för fullständig pyrolysis, om samtliga skifferbitar hade samma temperatur alltigenom, men på grund av skiffernas dåliga värmelämningsförmåga, vilken ytterligare försämras genom hög stybbhalt, är så ictke fallet. Kvarntorps-retorten värmeöverföringsyta är för liten för överföring av den erforderliga värmemängden. Den otillräckliga temperaturen i retorten resulterar i en försämring av utbytena av olja och gas.

Den genom retorten överförda värmemängden kan höjas genom att retortväggens k-värde höjes (plåtretarter), retortytan ökas (förlängning av retorten), ökning av temperaturgradienten (yttertemperaturen höjes), värmelämningsförmågan förbättras (bortsiktning av fin stybb), uppehållstiden förlänges och ytterligare värme tillförs exempelvis genom förvärmning av skiffren och insprutning av överhettad ånga.

Beträffande tryckförhållandena i retorten kan anföras, att retortens störningskänslighet är stor. All bildad pyrolysgas och ånga skall sugas ut genom sugrören. Ingen utströmning får ske genom retortändarna. Å andra sidan får ingen luft eller rökgas sugas in genom övre eller undre retortändan. Regleringen av balansen mellan pyrolyssug och rökgassug är den svagaste punkten i Kvarntorps-retorten. För att minska denna störningskänslighet borde pyrolyssonen flyttas uppåt (höjning av retorttemperaturen) eller retortmynnningen flyttas nedåt (förlängning av retorten).

Den höga halten av syr i Kvarntorps-gasen beror icke på inläckage av luft genom rörledningar eller genom retortens överända, utan syret intränger i form av rökgas genom retortens nedre ände, vilket beror på den känsliga sugbalansen mellan rökgas och pyrolysgas. En minskning av syrehalten skulle inträda, om sugrörsmynningen kunde flyttas högre upp, om undertrycket i rökgasschaktet kunde

ökas, om retorten förlängdes bedåt, om koksens temperatur höjdes, varigenom syre skulle förbrukas och om pyrolysgraden kunde höjas.

Stybben eller möjligen endast den allra finaste delen av denna är en av de viktigaste orsakerna till många av de förekommande störningarna i Kvarntorp-retorten. Värmeledningsförmågan försämras, vilket tidigare påpekats, hängningar i retorten inträffa och skiffertgenomsättningen minskar och temperaturen faller. Man bör alltså sträva efter en god rensiktning av skiffern och naturligtvis söka få sådana betingelser i retorten, att känsligheten för ökad stybbhalt minskar.

Resultatet av undersökningen kan kort uttryckas så, att det har konstaterats att retortens temperatur är för låg, och dess längd för liten. Vad är då att iakttaga eller göra i befintliga ugnar? Högsta möjliga temperatur i kokvädden måste upprätthållas, La-Mont-slingorna i rökgasschakten borttagas, rensiktning av skiffern och jämn skifferkvalitet beträffande koralklasserna efterstravas, hetare ånga insprutas i retorten och gjutjärnssretorterna utbytas mot plåtretorter. Dessa faktorer skulle öka tillgången på kalorier för pyrolysen.

Borttagningen av ångslingorna i rökgasschakten i ett provhålblock i Kvarntorp har senare skett. Resultatet blev, att den tidigare konstaterade temperatursänkningen i retorten på den plats där ångslingorna äro placerade hade försvunnit. Temperaturförloppet i retorten var nu rätlinjigt och högra temperatur måste sälunda förefinnas i retorten. Olje- och gasutbytet försämrades ej heller, snarare tvärtom. I Kvarntorp III:s andra rad ha icke ångalingorna inmonterats.

Förlängning av retorterna och förvärmning av skiffern erfordrar en större kapitalinvestering men skulle återigenom säkerligen eliminera de största svårigheterna vid ugnen.

Preliminära laboratorieundersökningar ha givit vid handen, att en torkning av skiffern vid  $105^{\circ}$  6 tim., vid  $150^{\circ}$  3 tim., vid  $175^{\circ}$  cirka 1 tim och vid  $200^{\circ}$  10 min. icke förorsakar någon oljeförlust. Vid de högre temperaturerna kan en förlust av mindre gasmängder riskeras. Undersökningen fortsätter. Då torkningen skall utföras med rökgas måste också undersökas, om oljan försämras genom att skiffer och varma rökgaser kommer i direkt kontakt med varandra.

Det är klart, att ovanstående preliminära resultat skola verifieras och kompletteras, vilket ingår i det nu pågående undersökningsprogrammet. Ett separat Kvarntorp-hus med fem retorter blir för detta ändamål färdigt under höstens lopp.

## 2. Undersökningar i Kvarntorp II.

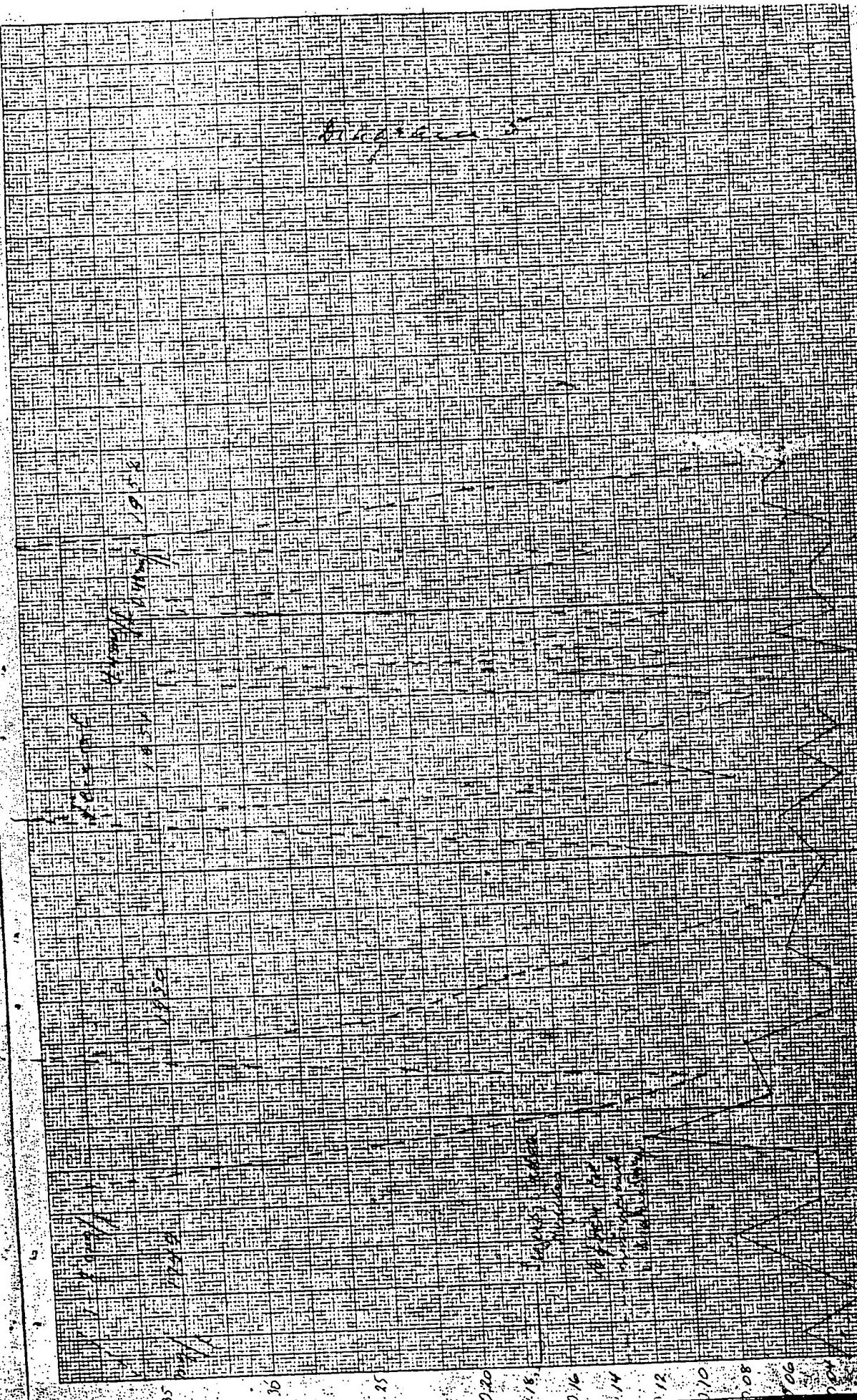
För att få erfarenhet av driften av en hel ugn, ha parallellt med undersökningarna i facket i Kvarntorp I undersökningar bedrivits i Kvarntorp II under cirka två månader, innan första raden av Kvarntorp III kopplades med tvåan. Genom kontinuerligt löpande avläsningar, provtagningar och analyser, har inverkan av olika variabler studerats. En speciell rapport har utarbetats och överlämnats till driften. Antalet variabler är mycket stort, varför provperioden här varit väldigt kort, för att definitiva slutsatser i alla avseenden skulle kunna dregas, men den tendens, som erhållits, är entydig och klar. Det procentuella oljeutbytet ökar till en viss grans med minskad genomsättning. Med ökat gasuttag förbättras gaskvaliteten något, syrehalten ökar icke, utbytena av olja, svavel, kolväten + vätet och gaskalorier stiga. Dygnsmängdena av varje produkt med undantag för ångan är åminstone desamma som vid högre genomsättning.

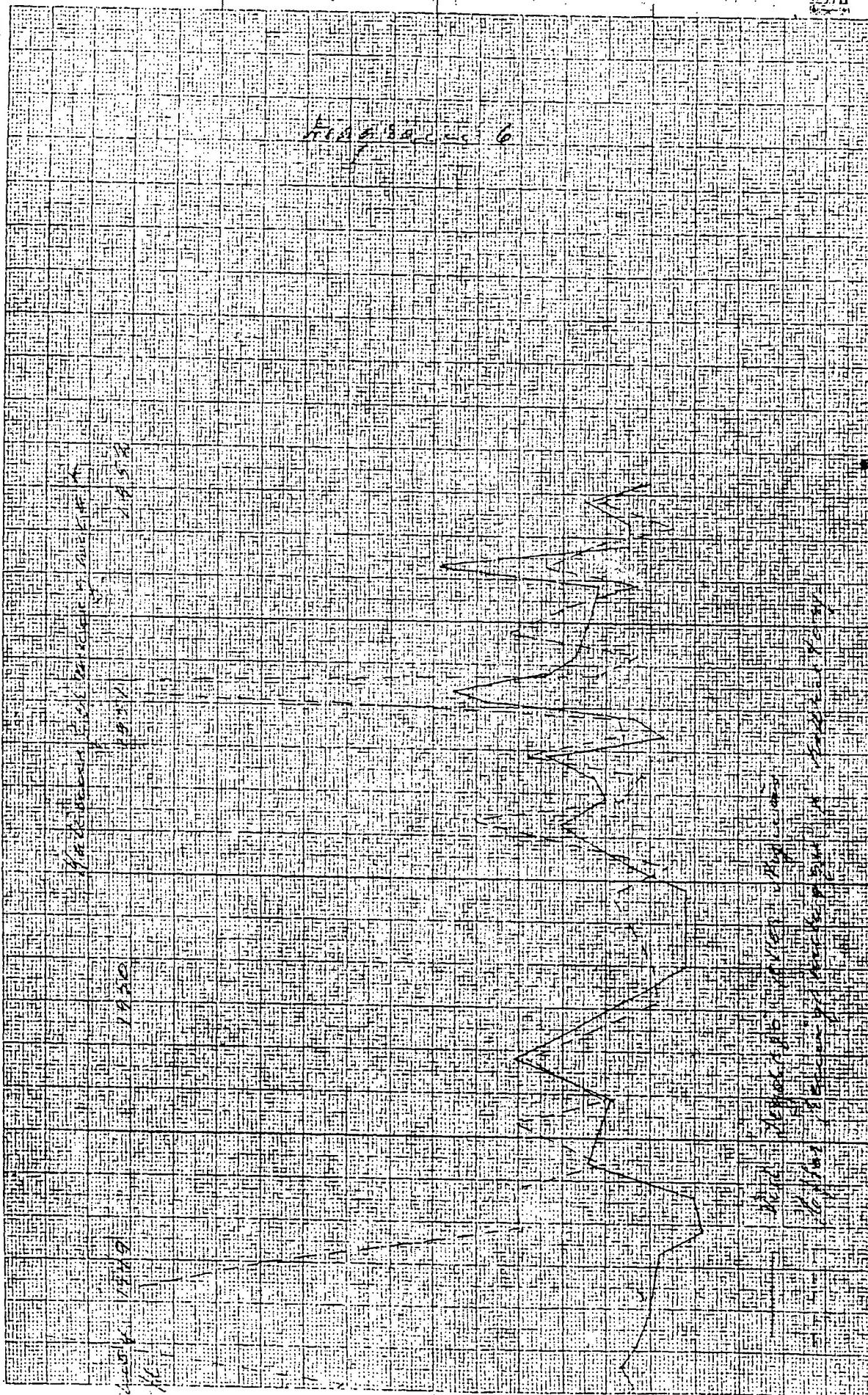
Orsaken till de goda resultaten ligger till största delen i att tack vare den lägre genomsättningen har temperaturen i koksbaden kunnat hållas uppe, så att erforderlig pyrolystempertatur uppnåtts. Skifferns kvalitet med avseende på korngraderingen har varit mycket variabel.

De under provtiden uppnådda resultaten peka på att en genomsättning av cirka 850 ton skiffer per dygn och ett så stort gasuttag, att syrehalten icke overstiger 0,8 % och summan  $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{S}$  håller sig omkring 27 à 28 %, ge det bästa utbytesresultatet. Gasuttaget blir då cirka  $55 \text{ m}^3/\text{t}$  skiffer. Skulle sytthalten öka, måste genomsättningen ytterligare minskas.

## VI. Avloppsvattnet.

Den sedan ett par år fortlöpande förbättringen av avloppsvattnet har under det gångna året upphört. Vattnets kvalitet är nu nämligen sådan, att man knappast kan vänta sig någon ytterligare förbättring. Vad man måste sträva efter är att man i fortsättningen icke behöver riskera de störningar, som ha inträffat två gånger under det gångna året. Orsakerna till dessa har varit vissa utsöpolningar av förorenat vatten i bäcken inom fabrikssyndet, av byggnadsarbeten i den gamla oljeavskiljningssjön och av vissa driftsvårigheter med utsöpling av vatten på askhögarna. Dessa störningar återspeglas tydligt på kurvorna (diagram 5-7).





Bortsett från de föroreningar, som utsökts under störningsperioderna och den högsta fetsolhalten är vattnet i Framnästa-bäcken av bättre kvalitet än vattnet i Kvismare kanal. För att undvika föroreningar av vattnet inom fabriksområdet bör allvarligt övervägas, om icke bäcken borde kulverteras inom verket. Den kvantitet vatten, som efter bäckens bortkoppling från svoppevattnessystemet, skall pumpas upp på askhögarna och passera reningsdammarna blir då tydligt mindre. Reningen skulle bli mycket effektivare och en driftstörning skulle ha betydligt mindre inverkan på vattenkvaliteten än vad den nu har.

Lukten av bensin eller fotogen kvarstår fortfarande på vattnet, underständom hända ned till bäckens utflöde i kanalen. Det blir nog svårt att helt bli av med denna lukt. Den bör dock minskas i och med att belastningen på reningsdammarna blir lägre.

#### VII. Aktuella problem för det kommande året.

Tyvärr måste man nog räkna med att undersökningarna över den katalytiska raffineringen och kolväteoxidationen även under det kommande året kommer att drivas i mycket liten omfattning. Syre- och konverteringsproblemet måste i första hand lössas. I den sär utländska skiffrar anlända, kommer de att undersökas. Förbränningen av koksen *in situ* skall studeras genom fältforsök. Halvstora anläggningar för rening av rökgaserna kommer att uppföras. Driftforskingen kommer att intensifieras, impregneringsundersökningen kommer troligen att avslutas samt nya, bättre och snabbare analysmetoder hoppas vi kunna få fram. Möjligheten att använda skifferaska för cementframställning skall studeras i samarbete med Dansk Andels cement.

Närkes Kvarntorp 1 augusti 1952.

*P. Åberg*

R e d o g ö r e l s e

Över verksamheten vid Svenska Skifferolje AB:s laboratorium  
i Kvarntorp arbetsåret 1943.

## Innehållsförteckning.

	Sid.
I Inledning .....	1
II Oljeproblem .....	2
1 Jämförande undersökningar av de fyra oljetyperna.	2
2 Raffinering .....	6
a Flygbensin .....	16
b Bilbensin .....	17
c Lätt fotogen .....	18
d Lysfotogen .....	20
e Smörjolja och transformatorolja .....	20
III Åska och koksproblem .....	23
1 Kali- och lerjordsframställning .....	23
a Enligt Hultman-Collenberg .....	23
b Kaliframställning enligt autoklavmetoden .....	24
c Den basiska uppslutningsmetoden .....	26
2 Gasbetong .....	29
3 Jordbrukskalk .....	30
IV Gasproblem .....	30
1 Gasens sammansättning .....	30
2 Anrikning på aktivt kol .....	31
3 Anrikning genom djupkyllning .....	31
4 Isopropylalkohol och diisopropyleter .....	40
5 Polybensin .....	41
V Aktuella problem för det kommande åretsåret .....	41

—oo0oo—

Laboratoriets verksamhet arbetsåret 1943.

I. Inledning.

Bolagets laboratorium i Kvarntorp stod den 1 januari 1943 färdigt att tas i bruk i sin helhet. Tyvärr var utrustningen mycket ofullständig, men denna har under året kompletterats. På grund av leveranssvårigheter saknas dock ännu en del ganska nödvändig apparatur.

Målet för laboratoriets verksamhet har varit att öka kunskapserna om de olika skifferprodukternas egenskaper och att med snabbaste och mest ekonomiska metoder omsätta dessa kunskaper i praktiska resultat. Samtidigt med att visserligen verksamheten på detta sätt dirigerats mot vissa uppställda mål har dock den enskilde forskaren på laboratoriet lämnats full frihet att välja de metoder, som han efter samarbete med sina medhjälpare och efter diskussion med övriga kolleger inom laboratoriet funnit vara de lämpligaste.

Hittills ha i huvudsak följande problem upptagits till behandling: Att utföra en jämförande undersökning av oljeprodukterna och ur dessa isolera vissa fraktioner samt raffinera och förädla dessa på lämpligaste sättet, att ur koksen och askan utlaka kalium och aluminium och att undersöka möjligheten att använda skifferresterna som byggmateriel samt att ur gasen genom adsorption på aktivt kol eller genom djupkyllning under tryck framställa på kolväten anrikade fraktioner, som är lämpliga för framställning av polybensin eller som genom kemiska omsättningar kunna överföras i kemiskt värdefulla produkter, såsom isopropylalkohol och diisopropyleter. Parallelt med dessa forskningsuppgifter ha förutom rena driftsanalyser såsom bestämning av spec. vikt, flampunkt, vattenhalt, gasanalyser av olika slag, Fischer- och A.S.T.M.-destillationer samt vattenanalyser till ett sammanlagt antal av i medeltal cirka 125 st. per dygn, även driftsundersökningar av många-  
handa slag förekommit.

De flesta analysmetoderna ha systematiskt genomarbetats och på grund av skifferprodukternas alldelvis speciella natur ha i många fall metoderna måst revideras.

Laboratoriet har i stort varit organiserat på olika avdelningar, ett drifts- och kontrollaboratorium /civ.ing.Pettersson/, en forskningsavdelning /civ.ing.Hammar och Hellestam/ och ett halv-tekniskt laboratorium /civ.ing.Peters, under årets senare del civ.ing. Larsson/. Som djupkyllningsexpert har anlitats doktor Steckel. Dessutom har på grund av Ljungströms oljans alldelvis speciella natur särskild personal avdelats för undersökning av denna olja /civ.ing. Sundén/.

För att fullständiga denna rapport med andra under året utförda undersökningar över skifferprodukter kommer här nedan också i korthet att beröras undersökningar, som utförts på andra institutioner delvis i samarbete med Kvarntorpslaboratoriet.

## II. Oljeproblem.

Av de vid verket framkommande oljeprodukterna är det i huvudsak de lättaste fraktionerna, alltså gas- och råbensinerna samt fotogenen som underkastats ingående kemisk undersökning. Parallelt härmad har förädling av dessa undersöks i detalj.

### I. Jämförande undersökningar av de fyra oljetyperna.

Fraktionering av de fyra oljetyperna utfördes medelst en Hempel-kolonn på 35 cm och framgår av tabell I. I denna återfinnas dessutom några fysikaliska data på 170° s fraktioner. Som synes avvisar Ljungströmsoljan helt från de tre ugnsbensinerna, som sinsemellan äro varandra mycket lika.

Tabell I.

O l j a	Destillat i % Jod-		$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	% C	% H	% S	H:C
	<170°	170-230°						
Bergh	9	13,5	141	1,4470	0,7930	85,88	12,33	1,30
I.M.	11,5	15,0	142	1,4487	0,7927	85,37	12,09	1,15
Rockesholm	10,5	14,0	138	1,4493	0,7951	85,75	12,48	1,04
Ljungström	32,0	18,5	64	1,4328	0,7676	85,17	13,17	0,83
								1,84

Ljungströmsoljan håller alltså icke mindre än 50,5 % kolväten under 230°, medan av ugnsbensinerna IM-oljan är den lättare med 26,5 % och Bergh den tyngre med 22,5 % under 230°.

För att undersöka sammansättningen av en 70 - 170° s fraktion med en genomsnittlig kokpunkt på 130 à 140° / = 50 % - kokpunkt/ har bensinen efter förraffinering med lut och 50 %-ig svavelsyra underkastats en behandling med 90 %-ig svavelsyra, tills jodtalet blev 0. Den härvid erhållna olefinfria bensinen nitrerades, varigenom aromaterna avlägsnades. Den återstående paraffin-naftenblandningen analyserades på så sätt att ur förhållandet H:C och brytningsindex  $n_D^{20}$  beräknades halterna paraffiner och naftener under den approximativa, att endast följande tre kolväten skulle finnas:

$$C_9H_{20} \text{ H:C} = .2,22, \quad n_D^{20} = 1,40$$

$$C_8H_{16} \text{ H:C} = .2,00, \quad n_D^{20} = 1,43$$

$$C_8H_{10} \text{ H:C} = .1,25, \quad n_D^{20} = 1,50$$

Dessa har valts som medelvärden med hänsyn till kokpunkten. I tabell II återfinnas data på råbensin, olefinfri bensin och aromatfri bensin.

Tabell II

Bensin	Metod	Jodtal /Hübl/	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	% H	% C	% S	H:C	Anilin- punkt
Råbensin	<u>Bergh</u>	140	1,4531	0,8049	12,33	85,88	1,30	1,71	16,0
Råbensin	<u>I.M.</u>	142	1,4487	0,7927	12,19	85,53	1,15	1,73	15,5
	<u>Rockesholm</u>	142	1,4490	0,7961	12,48	85,75	1,04	1,74	17,5
	<u>Ljungströms</u>	64	1,4328	0,7676	13,17	85,17	0,83	1,84	36,0
Olefins- fri ben- sin	<u>Bergh</u>	0,3	1,4174	0,7455	15,07	84,80	0,0	2,12	68,5
	<u>I.M.</u>	0,3	1,4148	0,7380	15,22	85,08	0,0	2,13	67,0
Aromat- fri ben- sin	<u>Rockesholm</u>	0,3	1,4156	0,7402	15,09	84,86	0,0	2,12	67,0
	<u>Ljungström</u>	0,3	1,4137	0,7314	15,12	85,10	0,0	2,11	63,5
	<u>Bergh</u>	--	1,4145	0,7406	15,06	84,85	--	2,12	70,5
	<u>I.M.</u>	--	1,4110	--	15,39	84,83	--	2,16	70,0
	<u>Rockesholm</u>	--	1,4110	0,7334	15,30	84,83	--	2,15	70,3
	<u>Ljungström</u>	--	1,4081	--	15,44	84,87	--	2,17	69,5

För de olika bensinerna erhölls följande halter i procent:

Olefiner Aromater Naftener Paraffiner

<u>Bergh</u>	70	3	13	14
<u>I.M.</u>	72	1	9	18
<u>Rockesholm</u>	69	2	10	19
<u>Ljungström</u>	44	5	14	37

Olefinhalten bestämd enligt denna metod blir troligen något för hög, medan aromahalten blir något för låg. Olefinerna synas att döma av jodtal och kol-väte-förhållandet vara enkelt omättade av bicyklisk natur och för fraktionen  $130 - 140^\circ$  av ungefärlig sammansättning  $C_8H_{12}$  eller  $C_9H_{14}$ . Detta styrkes av brytningsindex och spec.vikt.

Parallelt med ovanstående undersökningar ha ganska omfattande försök utförts för att utröna, hur mycket s.k. gasbensin det finns i gasen efter lättoljekondensatorerna och under vilka betingelser denna gasbensinmängd bäst skall kunna utvinnas. Det finnes ingen möjlighet att inom ramen för denna redogörelse ens tillnärmelsevis medtaga alla försöken, varför endast resultaten från Ljungströmsanläggningen skola anföras. Dessa äro för övrigt i stort sett analoga med dem från ugnarna.

Av sammanfattningsdiagrammen I och II framgår, att en avsevärd skillnad föreligger mellan olika oljors absorptionsförmåga samt att en sänkning av absorptionstemperaturen medför en avsevärd ökning i absorptionseffekt. En oljas absorptionsförmåga synes tilltagna med minskad halt av lättare kolväten. Om oljan å andra sidan innehåller större mängder tunga kolväten synes detta åter nedräcka dess absorptionsförmåga. En olja med ett relativt trångt kokpunktsintervall, exempelvis mellan  $180 - 270^\circ$  eller kanske ännu hellre  $190 - 260^\circ$ , förefaller vara den bästa absorptionsoljan.

Diagram I.

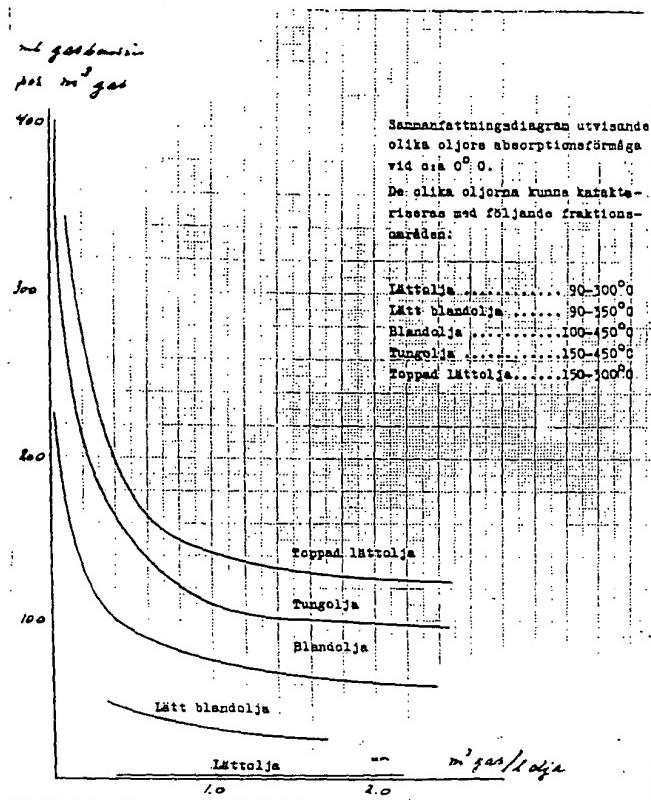
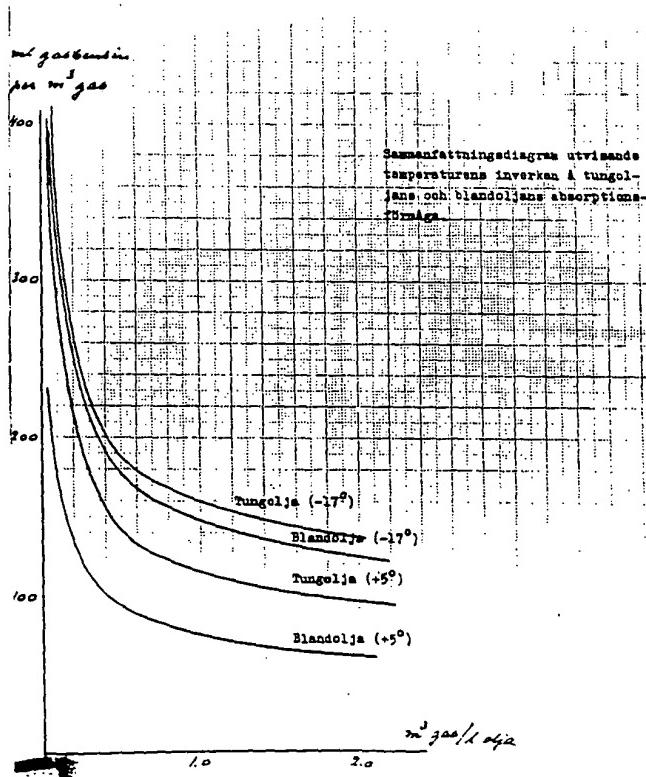


Diagram II.



Vad själva gasbensinen beträffar, synes denna i kvalitet vara i det närmaste oberoende av den absorptionsolja, som användes. Dock synas försöken ge vid handen, att en lättare olja trots ett sämre kvantitativt utbyte vid absorptionen ger en lättare gasbenzin /spec.vikt 0,68/ än en tyngre olja ger under i övrigt samma absorptionsbetingelser /spec.vikt 0,72/.

En sänkning av absorptionstemperaturen medför en avsevärd ökning i absorptionseffekt. Temperaturinflytandet synes vara störst för de lättare oljorna och minst för de tyngre. Den gasbenzin, som utvinnes genom absorption vid låg temperatur, är lättare än den som utvinnes vid högre temperatur under i övrigt samma absorptionsförhållanden.

Som av diagrammen framgår är absorptionen för alldeles "färsk" olja mycket stark. Den avtager emellertid mycket snabbt med mätningen. Diagrammen ha i stort sett ett hyperbel-likt utseende.

Man bör alltså för att utvinna maximal mängd gasbenzin utan att för den skull helt bortse från dennes kvalitet som absorptionsolja använda en trångt avgränsad fraktion av fotogen eller möjligen lätt solaroljekvalitet och arbeta under kylnings samt avdrivningsbensinen så fullständigt som möjligt från absorptionsoljan. Dessutom bör mätningsgraden hållas låg. I en liten försöksanläggning på Ljungströmsfältet komma lämpliga betingelser i driftsskala att utarbetas.

Av tabell III framgår halten gasbenzin vid de olika ugnarna.

Tabell III.

Ugnsmetod	g pr m <sup>3</sup> rägas rägas rengas	g pr m <sup>3</sup> rägas rägas rengas	m <sup>3</sup> rägas rägas rengas	kg pr ton rägas pr ton rägas rengas	Gasbensinens spec.vikt. skiffer insatt skiffer
Bergh I	64	72	104	6,66	0,74
Bergh II	73	80	106	7,74	0,74
I.M.	161	220	39,5	6,36	0,72
Rockesholm	80	91	120	9,60	0,76
Ljungström	73	94	1000 <sup>x/</sup>	73,0 <sup>x/</sup>	0,72

x/ per m<sup>3</sup> producerad olja.

Som synes är I.M.-gasen den rikaste, men då per ton insatt skiffer I.M.-ugnen ger den minsta gasmängden kommer denna och de övriga ugnarna att ha ungefär lika stor andel i den producerade gasbensinkvantiteten. Gasbensinen från I.M.-ugnen och Ljungströmsanläggningen är kvalitativt bäst, medan den från Rockesholms-ugnen är av sämre kvalitet än de tre övriga.

Tabell IV innehåller de under tiden mars - december vid de olika ugnarna beräknade gasbensinmängderna i ton och i procent, den till gasbensinanläggningen ingående gasbensinkvantiteten samt den i anläggningen utvunna mängden. Verkningsgraden har alltså i genomsnitt under denna tid varit 0,82. Denna torde för närvarande, om lämplig

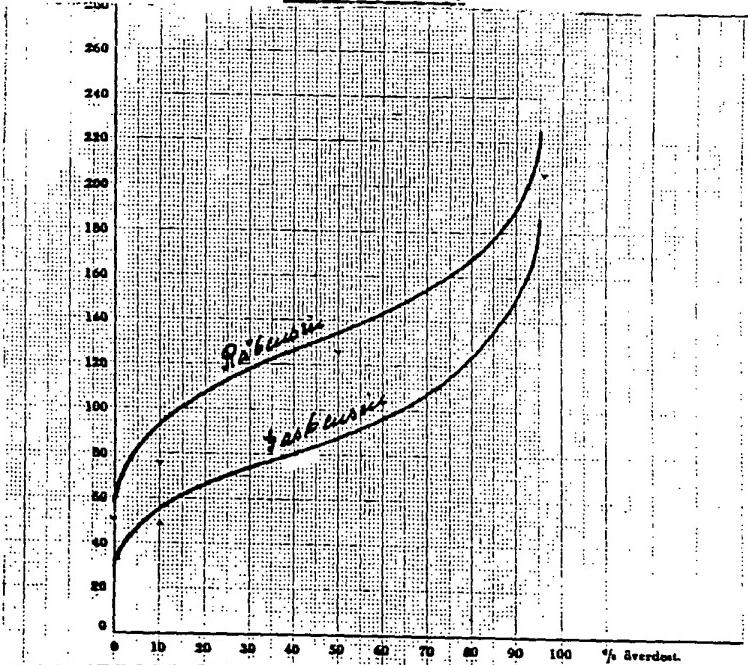
tvättolja användes och kylmaskineriet utnyttjas fullt, kunna sättas till cirka 0,90. Ovanstående data anförs med reservation, emedan enligt driftsledningen på grund av de i verket uppmätta gasmängderna osäkra mätanordningar äro behäftade med vissa okända fel. Korrektion är gjord för från tvättoljan kommande gasbensin.

Tabell IV.

Gasbensin-mängd	Bergh I	Bergh II	I.M.	Rockesholm	Ljungström	Totalt
i rågasen i ton	882,0	1031,4	945,6	1045,2	228,6	4132,8
" " %	21,34	24,96	22,88	25,29	5,53	100
från ugnarna till gasbensinanl.						
ingående mängd i ton	662,81	775,25	710,64	785,50	171,76	3106,0
I gasbensinanl. utvunnen mängd i ton	544,2	636,5	583,4	644,9	141,0	2550,0

I diagram III äro destillationskurvor enligt A.S.T.M. för en normal råbensin och en normal gasbensin införda.

Diagram III.



## 2. Raffinering.

Bensinen innehåller förutom kalväten i huvudsak som icke önskvärda beståndsdelar svavelväte, fenoler, pyridinbaser, vissa hartsbildande ämnen samt svavelförningar av ännu till största delen okänd natur.

De försök, som äro utförda för att närmare fastställa hur svavlet är bundet i bensinen, medtagas icke i denna rapport, enär undersökningen icke är slutförd.

De sura beständsdelarna svavelväte, merkaptaner och fe-noler, borttagas lätt med natronlut, meden pyridinbaserna lätt utlösas med syra. Lut- resp. syraextrakten bearbetas för närvarande på fenoler och pyridiner. Med extrakten följa också en del "neutrala oljor", som är svavelrika och bestå av tjärartade ämnen. Försök pågå att försöka isolera dessa svavelföreningar för att på så sätt möjligent komma på spåren de i bensinen befintliga svavelföreningarna. En med 10 %-ig lut och 50 %-ig svavelsyra förbehandlad och destillerad råbensin håller fortfarande cirka 1 % svavel.

Ehligt litteraturen uppgives, att svavel i vanlig bensin i allmänhet utgöres av merkaptaner, men undersökningar på skifferben-sin utvisa, att merkaptaner ej förekomma annat än spårvis i denna. Med 10 %-ig lut förbehandlad bensin påverkas ej märkbart av även stark lut vid högre temperaturer. Bensinen ger tydligt "doctor test", men halten merkaptaner är som svavel räknat högst 0,1 %. Avsvavlingsmetoder, som endast taga sikte på merkaptaner ha därför icke närmare undersöks. Vid behandling med flytande svaveldioxid eller med bauxit erhålls en viss raffinering, i det bensinen stabilitet avsevärt förbättras, medan endast obetydlig avsvavling erhålls.

Metallklorider uppgivs användas för raffinering av bensin, varvid svavelhalten skulle sänkas. Det har emellertid konstaterats, att de flesta klorider vare sig i lösning eller i fast tillstånd ~~mötes~~ ha någon avsvavlande inverkan på skifferbensin. Om dock bensinen destilleras med zinkpulver under inledning av klorvätegas och destilla-tet tvättas med lut samt fraktioneras upprepade gånger över fast na-triumhydrat uppnås en viss avsvavling. Risk för att den raffinerade och stabila bensinen kommer att hålla en liten mängd klor föreligger dock. Aluminiumklorid har avsvavlande förmåga men parallellt med avsvavling-en förlöper en kraftig polymerisation och förhartsning av bensinen, som dessutom under vissa betingelser upptager en liten mängd klor. För övrigt är dessa metoder mycket svåra att tekniskt utnyttja, varför stör-re arbete icke nedlades på dessa processer utan i stället undersöktes konk. svavelsyras avsvavlande förmåga.

En serie försök utfördes på följande sätt: Ugnsbensin i kokpunktsintervallet 100 - 170° och svavelsyra av olika koncentratio-ner kylde var för sig till cirka -18°C. 10 viktsprocent svavelsyra tillsattes bensinen. Under en viss tid omskakades den inhomogena bland-ningen kraftigt, varefter syran med syrabeck avtappades. Bensinen gavs ytterligare en eller två liknande behandlingar. Mellan dessa uttagna bensinprover tvättades med lut och vatten samt destillerades. Resulta-tten av några på så sätt utförda raffineringar framgå av tabell V.

Tabell V.

U t b y t e								Färg	
Syrakong.	Tid i min.	Antal	Odest.	Dest.	% S	Jodtal	$n_D^{20}$	Efter dest.	Efter 1 mån.
s t e g		bensin	bensin	%	< 170°	Hübl			
75	1	1	99	92	1,02	-	1,4349	gul	gul
75	1	2	98	91	0,98	-	1,4350	"	"
75	1	3	98	93	0,90	-	1,4350	"	"
90	1	1	96	90	0,67	-	1,4347	färglös	färglös
90	1	2	93	86	0,36	-	1,4338	"	"
90	1	3	91	80	0,18	-	1,4330	"	"
90	3	1	96	87	0,70	-	-	färglös	färglös
90	3	2	93	83	0,25	-	-	"	"
90	3	3	90	78	0,14	91	-	"	gul
96	1	1	96	88	0,65	121	1,4335	färglös	färglös
96	1	2	92	80	0,19	-	1,4337	"	"
96	1	3	87	75	0,11	93	1,4333	"	gul
96	3	1	93	86	0,30	115	1,4338	färglös	färglös
96	3	2	87	78	0,20	97	1,4328	"	brun
96	3	3	82	71	0,09	81	1,4325	"	"
96	5	1	93	84	0,38	111	1,4332	färglös	färglös
96	5	2	88	73	0,15	91	1,4326	"	brunsvar
96	5	3	84	68	0,11	70	1,4327	"	"

Som sammanfattning av syrabehandlingen kan anföras, att 75 %-ig svavelsyra är utan större inverkan, medan 90 %-ig syra sänker svavelhalten till 0,1 - 0,2 % och konc. syra till 0,02 - 0,10 %. Om bensinen blott gives 1-stegsbehandling synes ökad skaktid ge fättre avsvavling. Användes 2-stegsbehandling, har ökad skaktid föga inverkan på svavelhalten, medan däremot förlusterna öka. 3-stegsbehandling ökar förlusterna utan att sänka svavelhalten märkbart. 1 minut per steg tycks vara fullt tillräcklig tid. Vid längre reaktionstider än 5 - 10 minuter ökar svavelhalten, vilket beror på att bensinen utläser ur syratjärnen svavelhaltig olja.

För att undersöka den konc. svavelsyrans avsvavlande förmåga på olika fraktioner utfördes liknande försök som de föregående med tre olika fraktioner. Resultatet framgår av tabell VI /reaktions-tid 1 minut/.

Tabell VI.

Ingående fraktion	Antal steg	U t b y t e			Jodtal <u>Hübl</u>	$n_D^{20}$	Färg	
		Odest. bensin %	Dest. bensin %	% S $< 170^\circ$ %			Efter dest.	Efter I mån.
$< 100^\circ$	1	94	90	0,32	138	1,4031	färglös	färglös
$< 100^\circ$	2	86	78	0,36	114	1,4010	"	"
$< 100^\circ$	3	81	71	0,37	97	1,3919	"	"
<hr/>								
$100 - 170^\circ$	1	95	88	0,67	121	1,4335	färglös	färglös
$100 - 170^\circ$	2	92	80	0,19	-	1,4337	"	"
$100 - 170^\circ$	3	87	75	0,11	93	1,4333	"	gul
<hr/>								
$170 - 230^\circ$	1	94	90	0,95	105	1,4697	brun	mörk
$170 - 230^\circ$	2	90	84	0,55	101	1,4682	gul	"
$170 - 230^\circ$	3	87	81	0,30	93	1,4676	ljusgul	"

För fraktionen under  $100^\circ$  erhålls alltså blott en sänkning av svavelhalten till 0,4 %, för fraktionen  $100 - 170^\circ$  till 0,1 % och för fraktionen  $170 - 230^\circ$  till 0,3 %. För fraktionen under  $100^\circ$  sänkes ej svavelhalten genom fortsatt inverkan av syra, för fraktionen  $170 - 230^\circ$  synes detta vara möjligt.

Vid liknande försök med Ljungströmsbensin erhölls i stort sett övrensstämmande resultat. Dock framgick klart, att fullgod avsvavling erhölls redan med reaktionstider under 1 minut och med mindre mängder svavelsyra. Detta gällde även  $100^\circ$ -fraktionen. Jodtalet syntes kontinuerligt minska med ökad kontakttid. Resultaten framgår av diagram IV - IX.

Diagram IV.

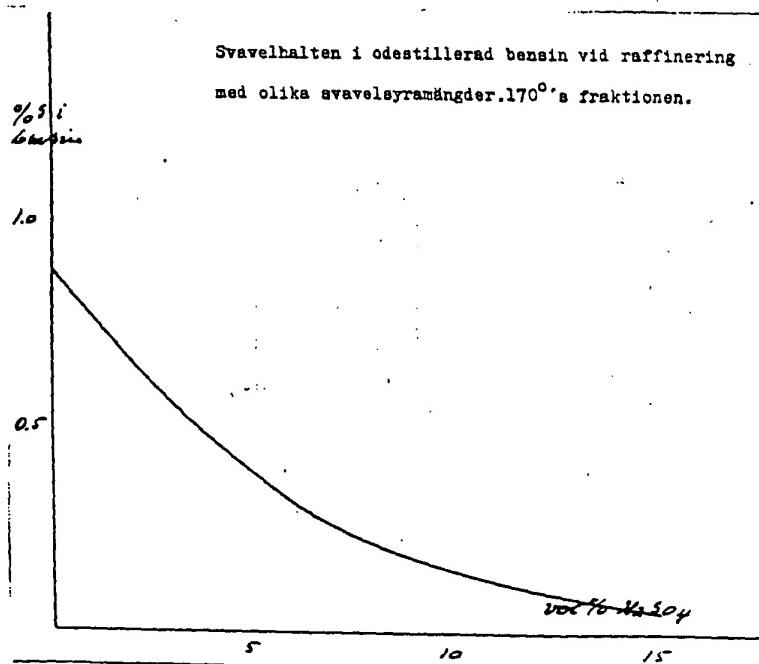


Diagram V:

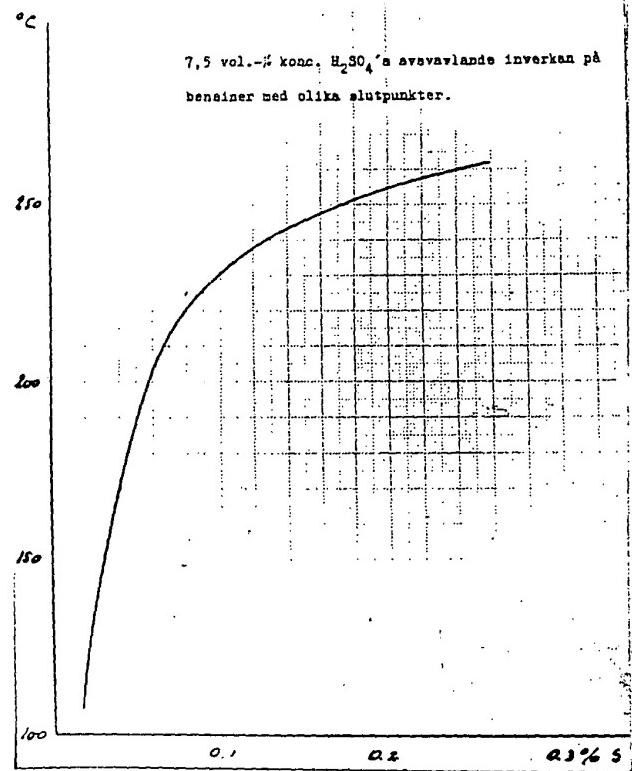
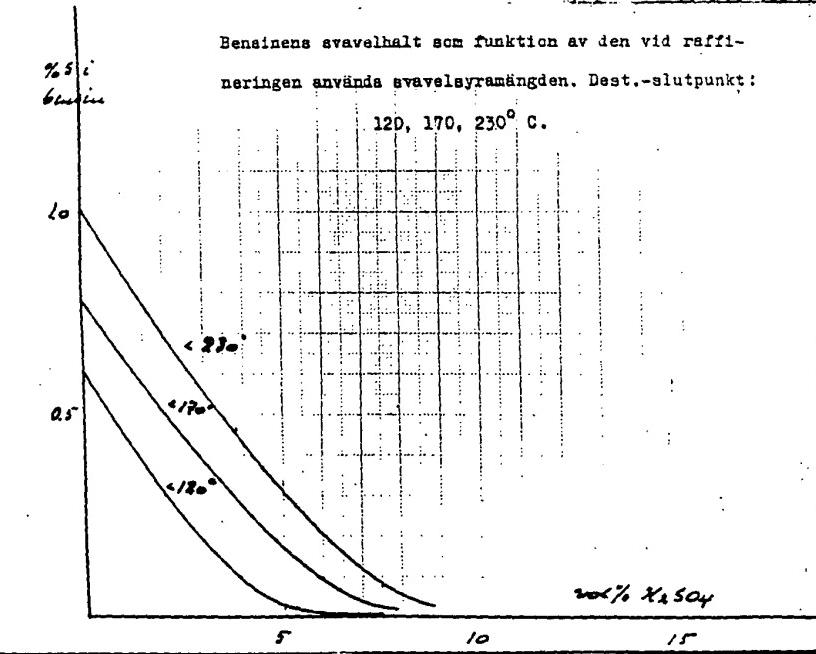


Diagram VI:



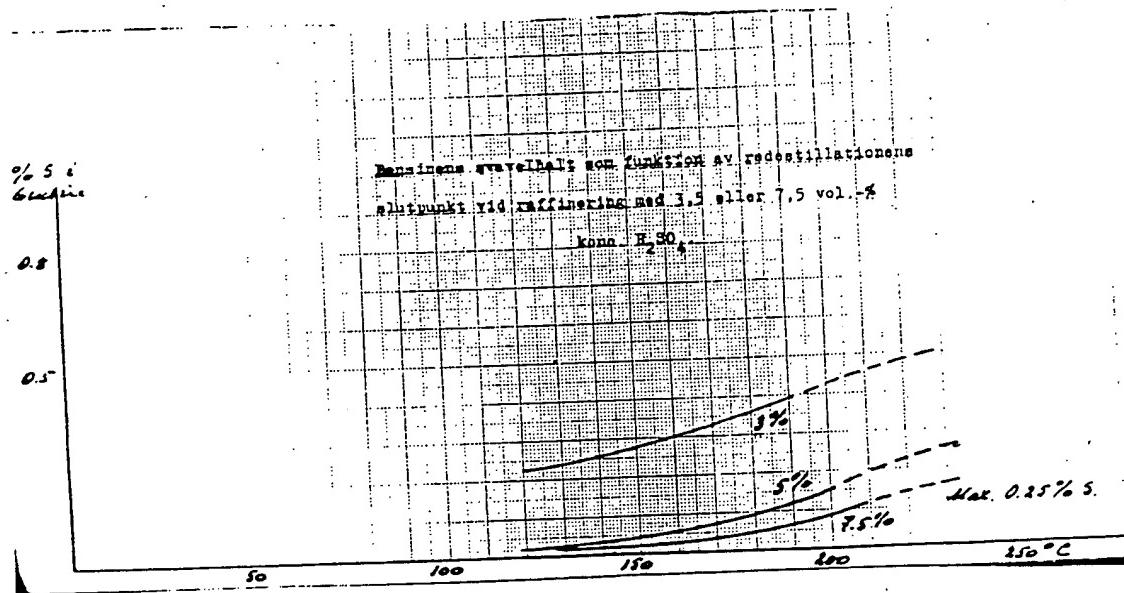


Diagram VIII

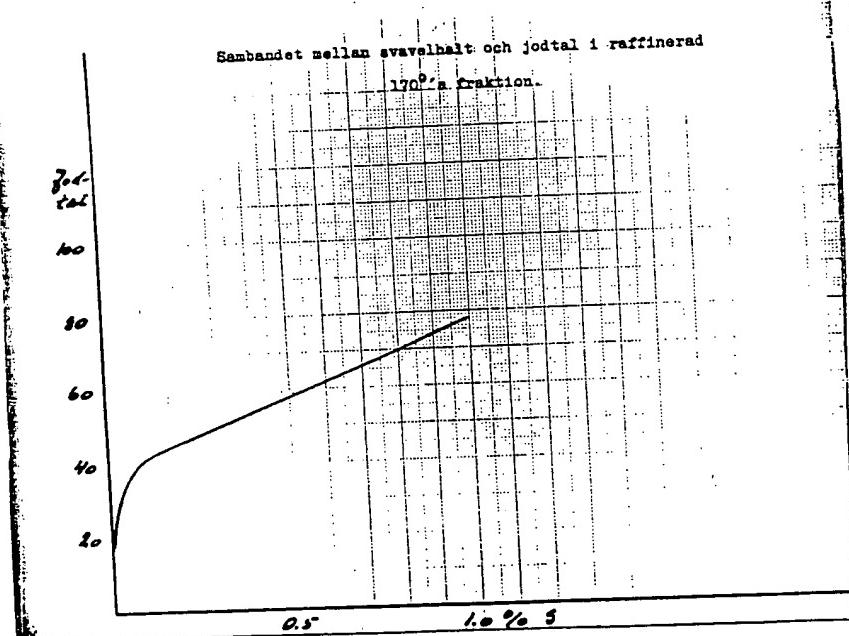
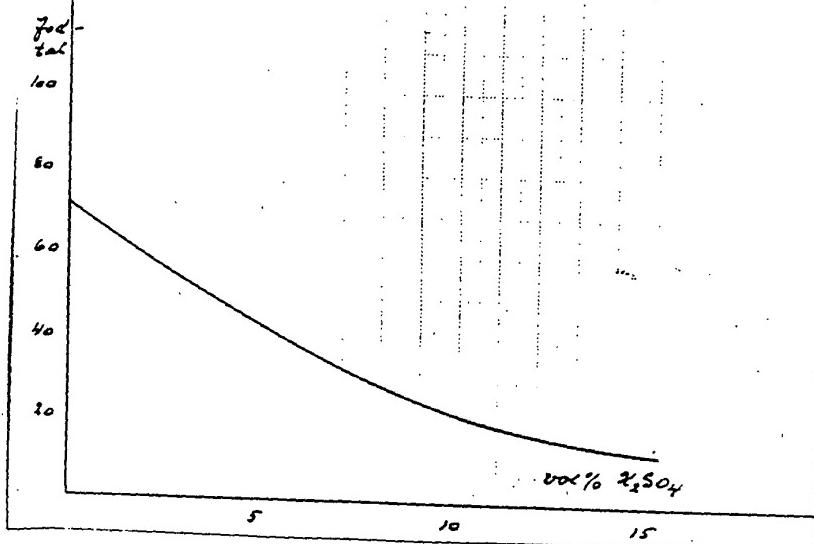


Diagram IX.

Jodtalet som funktion av den vid raffineringen använda svavelsyramängden.  $170^{\circ}$ 's fraktion.



Försök att raffinera med oljum ha också utförts, men den raffinerade bensinens färgstabilitet tycktes bliva mindre god. Dessutom sänktes jodtalet oproportionerligt mycket i förhållande till svavelhalten, samtidigt med att förlusterna blevo större än vid raffinering med konc. svavelsyra med hänsyn tagen till samma avsvavlingseffekt.

Vid svavelsyrabehandling bildas bl.a. mono- och dialkylsavelsyraestrar, av vilka de förra äro lösliga i syran, medan de senare stanna i oljan. Dessa äro högkokande men tåla blott en temperatur av cirka  $130^{\circ}$ . Vid denna temperatur sönderfalla de under svaveldioxidavspaltning. En bensinfraktion  $100 - 170^{\circ}$  har på vanligt sätt givits en svavelsyrabehandling i tre steg. Den tvättade bensinen har delats i tre delar. En del har destillerats vid vanligt tryck, en del med vattenånga över alkali och därefter vid vanligt tryck, medan den tredje delen har destillerats vid 3 mm tryck.

Av tabell VII framgår att vid vakuumperdestillation blir svavelhalten lägre än vid destillation under vanligt tryck, vilket just beror på att i senare fallet arbetstemperaturen blir så hög, att svaveldioxidavspaltningen sätter in. Bensinen, som överdestillerar, blir mer eller mindre starkt gulfärgad och ytterst instabil, i det att harts utfälls ur densamma redan efter några timmar. Svaveldioxiden har givetvis avlägsnats ur destillatet genom tvättning med natronlut, men trots detta synes färg och stabilitet bli försämrade. Lägsta svavelhalt och maximal stabilitet erhålls, om destillationen utföres i vakuump. Ett annat förhållande, som i detta sammanhang kan påpekas, är, att endast ytterst svag svaveldioxidavspaltning äger

- 13 -  
Tabel I VII.

Syra konec.	Tid i min:	Antal steg	Odest, bensin %	Dest.sätt	Dest. bensin <170 %	% S	Färg	Efter dest. 1 mån.
90	3	3	90	Vanl.tryck	78	0,14	färglös	färglös
90	3	3	90	Vakuum	82	0,09	"	"
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
96	3	3	82	Vanl.tryck	70	0,05	färglös	gul
96	3	3	82	Vattenånga jämte vanl. tryck	67	0,03	"	färglös
96	3	3	82	Vakuum	71	0,02	"	"
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

rum vid redestillation av enbart tyngre bensinfraktioner med exempelvis kokpunkt över  $120^{\circ}$ , om dessa svavelsyrabehandlats var för sig utan närväro av lägre fraktioner. Orsaken här till är tydlig den, att de för svaveldioxidavspaltningen ansvariga dialkylestrarna huvudsakligen härröra från de lättare fraktionerna med deras små reaktionsbenägna olefiner, medan de högre fraktionernas olefiner ej förmå bilda dialkylestrar med svavelsyra. Om därtill kontakttiden vid raffineringen hålls så kort som möjligt /1 minut eller därunder/ inträder knappast någon märkbar svaveldioxidavspaltning. Denna reaktionstid är tydlig för kort för bildning av större mängder dialkylestrar.

Färlusterna vid syraraffineringen fördela sig dels på destillationsresten, dels på svavelsyran utlösta produkter.

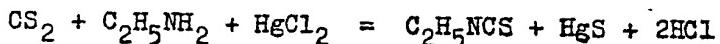
Destillationsrasten/polymerisatet/ ökar i mängd med ökad syrabehandling, medan polymerisationsgraden/molekylvikten/ påverkas i mindre grad. Svavelhalten, som ökar kraftigt i de högre fraktionerna av destillationsresten, härrör sannolikt till större delen av svavel från bensinen och blott till en mycket liten del från svavelsyraestrar.

Syratjärnan håller både oljor och vattenlösliga produkter: Oljorna, som utgöra den större delen, är mer högkokande än destillationsresterna och hålla mycket svavel/cirka 5 %/ av obekant natur. Mängden ökar med ökad syrabehandling, medan polymerisationsgraden blott ändras föga.

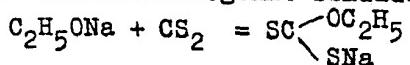
Det finns ett flertal metoder, enligt vilka syratjärnan kan bearbetas. Så lunda kan man bränna densamma, vilket naturligtvis är förenat med stora apparatsvårigheter. Man kan kombinera bränningen med en anläggning för framställning av svavelsyra. Båda metoderna torde emellertid ställa sig oekonomiska i förhållande till de metoder, vid vilka oljan tillvaratas. I senare fall behandlas tjärnan antingen med ånga enbart eller med vatten och ånga. Genom att i värme blanda syratjärnan med vatten skiljer sig denna i ett övre skikt av olja och ett undre skikt av utsp. syra. Värmes blandningen längre tid bildas ett tredje skikt av beck, som lägger sig mellan oljan och syran. Bästa sättet att få ned oljehalten i syran visade sig vara att tillsätta cirka 25 % vatten

och därefter inleda ånga, tills syrakoncentrationen blev 50 - 55 %. Vid en ångförbrukning av omkring 12 % blev oljehalten i syran 1,5 - 2 %. Genom denna behandling bildades inget beck och ingen nämnvärd polymerisation av oljan ägde rum. Syramängden i oljan blev omkring 1 %. Man torde på så sätt kunna återvinna mer än 50 % av den av syran utlösta oljan och cirka 90 % av syran i form av 50 %-ig sådan. Den återvunna oljan är användbar som pannbrännolja.

Som tidigare omnämnts undergår vid svavelsyrabehandling svavelhalten i fraktionen under 100° en sänkning blott till 0,4 %. Detta svavel härrör praktiskt taget helt och hållet från kolsavla. Vid destillation av denna fraktion med etylamin och kvicksilverchlorid erhölls en svart fällning av kvicksilversulfid, samtidigt med att svavelhalten sänktes betydligt.



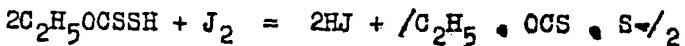
Senapsoljan kunde emellertid ej påvisas. Denna utfällning av kvicksilversulfid erhölls vid behandling av alla fraktioner under 60°. Kolsavlan påvisades mera direkt genom att behandla bensinen med alkoholisk lut då natriumxantogenat bildades,



Vid surgöringen av den alkaliska lösningen med ättiksyra och tillsats av kopparsulfatlösning utföll kopparxantogenatet,

Kolsavlan har också utfällts med piperazin och trietyl-fosfin. I båda dessa fall bildas dubbföréningar av kolsavla och resp. förening.

Enklast bestämdes halten kolsavla så, att denna överfördes i xantogenat, varefter lösningen surgjordes och den bildade xantogenätesyran titrerades med jod.



Halten kolsavla i bensinfractionen under 75° är mycket olika allt efter den metod, enligt vilken bensinen har framställts. För Bergh erhölls 1,6 %, för Rockesholm 0,5 %, för I.M. 0,2 %, medan i Ljungströmsbensinen blott osäkra spår kunde påvisas. I gasbensinen är kolsavlehalten cirka 0,5 %. Kolsavlan måste avlägsnas, om en högoktanig flygbensin skall framställas. Kolsavla nedsätter nämligen bensinens blykänslighet.

Olika metoder att avlägsna kolsavlan ha undersökts, såsom turbinering med gult svavelammonium, turbinering med ammoniak-natriumhydratlösning, kokning med kalk, turbinering med kalkvatten, behandling med hypokloritlösning eller med alkoholisk lut. Av dessa metoder har den sista visat sig vara den lämpligaste.

De nu avslutade raffinerings- och avsvavlingsundersökningarna, som också utförts i halvstor skala, hava resulterat i att en anläggning för raffinering och destillation av en bensin med en kokpunkt under 230° håller på att byggas. De produkter, som i denna anläggning främst skola kunna erhållas, är flygbensin, bilbensin och lätt fotogen.

- Själva raffineringen kommer att företagas på följande sätt:
1. Föreraffinering med 10 %-ig natronlut och eventuellt med 50 %-ig svavelsyra. En sådan förbehandling med 50 %-ig svavelsyra medför möjligen, att en mera färgstabil produkt erhålls.
  2. Huvudraffinering med upp till 30 vikts-% 96-98 %-ig svavelsyra i ett, två eller tre steg med möjlighet att hålla en reaktionstemperatur av  $20^{\circ}$  eller därunder och en kontakttid på 1 - 4 minuter. För att skona bensinen så mycket som möjligt sker behandlingen i första steget med syratjära från andra eller tredje steget. Även i andra steget skall en raffinering kunna ske med tjära från tredje steget.
  3. Vid Ljungströmsbensinen, som är mycket lätt att raffinera och icke håller kolsavla, tvättas den sura bensinen med vatten och neutraliseras med lut, varefter den går till redestillationsanläggningen.
  4. Vid gas- och råbensin från ugnarna behandlas den med vatten tvättade sura bensinen under en tid av 15 - 45 minuter med methyl- eller etylalkoholisk lut. Sprit-bensinlösningen uttvättas med vatten i två steg. För uttvättning av 10 vol-% metanol räcker 5 vol-% vatten. I bensinen återstår efter en sådan uttvättning 0,002 g NaOH per liter och 0,001 g natriumxantogenat. Bensinen går till redestillationsanläggningen, medan sprit-vattenlösningen går till en spritkolonn, där spriten avdestilleras.

Redestillationen sker i en anläggning, som består av tre kolonner. I den första avdestilleras under ett tryck av cirka 0,5 atö en fraktion under  $100^{\circ}$ , i den andra, som arbetar vid 90 %'s vakuум och i vilken arbetstemperaturen är högst  $120^{\circ}$ , en fraktion i kokpunktsintervallet  $100 - 170^{\circ}$ , medan i den tredje kolonnen vid 95 %'s vakuuum avdestilleras en fraktion mellan  $170$  och  $230^{\circ}$ . Destillationsresten avgår som pannbrännolja. Allt efter behovet skall mellan första och andra eller mellan andra och tredje kolonnerna kunna inkopplas en förtvälningsapparatur, i vilken vid  $130^{\circ}$  eventuellt bildade dialkylsvavelsyraestrar skola under tryck förtväljas med 1 %-ig natronlut, varigenom risken för svaveldioxidbildning vid destillationen elimineras högst väsentligt. För alla eventualiteters skull äro kondensatorerna efter tredje kolonnen utförda i syrabeständigt material.

Utbytet av de olika fraktionerna varierar naturligtvis med raffineringsintensiteten, likaså den egentliga förlusten. Denna torde, om syratjäran ångbehandlas och oljorna däriför tillvaratas, hålla sig under 10 %.

Av utförda laboratorieförsök att döma torde efter fullständig utbyggnad och efter färdigställande av raffinerings- och destillationsanläggningen per år kunna produceras  $14000 \text{ m}^3$  flygbensin,  $10000 \text{ m}^3$  bilbensin /kokpunkt  $<170^{\circ}$ / och  $8500 \text{ m}^3$  lätt fotogen /kokpunkt  $170 - 230^{\circ}$ .

a. Flygbensin.

På laboratoriet har framställts en flygbensin med de data, som återfinnas i tabell VIII och med den i diagram X återgivna A.S.T.M.-kurvan. Strävan vid raffineringen har varit, att avsvavla så långt, att blykänsligheten blivit tillräckligt hög. Denna svavelhalt torde ligga vid 0,05 % eller något därunder. Flygvapnets fordringar på 87-oktanig bensin äro som jämförelse också införde i tabellen. Som synes äro samtliga fordringar uppfyllda utom den fordran, att bensinen vid tillsats av 1,2 vol.-% tetractylbly skall ha oktantalet 87. Det finns dock stora utsikter, att oktantalet skall bli något högre vid raffining i driftsskala, enär kontakttider och reaktionstemperaturer komma att kunna behärskas på ett helt annat sätt än som varit möjligt vid laboratorieförsöken.

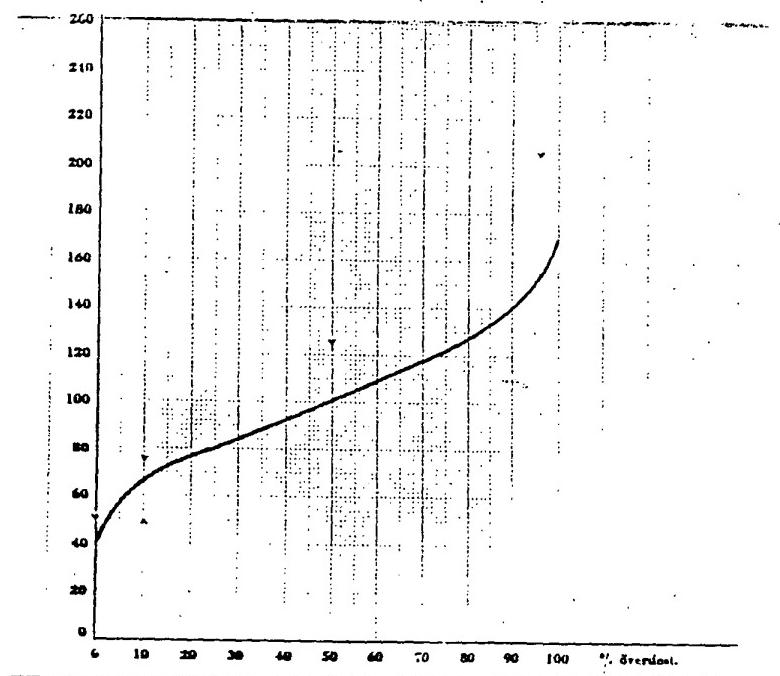
Tabell VIII.

D a t a	Flygvapnets fordringar	Flygbensin ur skifferolja
Spec.vikt Ångtryck /38°C/	0,5 kg/cm <sup>2</sup>	0,72 <0,5 kg/cm <sup>2</sup>
Svavelhalt	-	0,04 %
Oktanvärde	-	65 - 68
Tillsats av 1,2 vol.-% tetractyl- bly	87	85
Anilinpunkt	-	40 - 50
Jodtal	-	90 - 100
Harts	6 mg/100 ml	2-4 mg/ 100 ml
Dest.provenligt A.S.T.M.		
50°	max. 10%	-
70°	min. 10"	10-15 %
100°	" 50"	50 %
150°	" 90"	90 "
Slutpkt ligger högst vid	180°	180°

För närvarande pågår försök att utröna, vad en mindre tillsats av flygbensol, polybensin eller diisopropyleter /se senare/ har för inverkan på bensinens oktantal. Vill man tillåta en tillsats av cirka 10% motorsprit kan man vara förvissad om, att en 87-oktanig bensin kan erhållas.

Den raffinerade bensinens stabilitet tycks i och för sig vara ganska hög. Undersökningar pågår att ytterligare höja denna genom tillsats av lämpliga inhibitorer.

Diagram X.



b.

Bilbensin

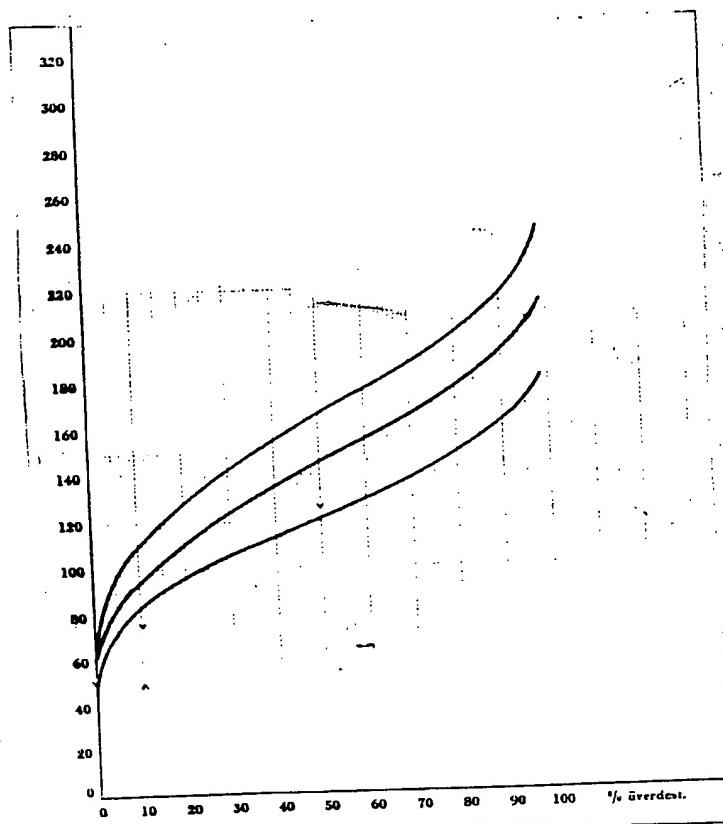
Om maximal kvantitet flygbensin skall framställas, d.v.s. all gasbensin tages i anspråk härför, blir ju helt naturligt den bilbensin, som kan produceras, av ganska tung kvalitet. Man kan tänka sig tre olika kvaliteter allt efter den slutpunkt, som väljes i destillationskurvan. Data på dessa olika kvaliteter jämte Teknologföreningens fordringar framgår av tabell IX. A.S.T.M.-kurvorna återfinnas i diagram XI. Vad bilbensinens oktantal beträffar torde detta under alla förhållanden blixt tillräckligt högt, medan den låga halten av lätta fraktioner vid kallare väderlek kommer att förorsaka vissa startsvårigheter.

Tabell IX.

Data	Kokpunkt 170°	Kokpunkt 200°	Kokpunkt 230°	Teknologförl's fordringar
Dest.enl. A.S.T.M.				
Första droppen vid 50°	45°	60°	67°	max. 50°
75°	-	-	-	" 10%
125°	5 %	3 %	1 %	min. 10%
Slutpkt får ej ligga högre än	180°	210°	240°	205°
Vid slutpunkt överdest.	98 %	98 %	98 %	min. 96 %
Ängtryck	<0,5 kg/cm²	<0,5 kg/cm²	<0,5 kg/cm²	0,8 kg/cm²
Oktantal	ca. 70	ca. 70	ca. 70	min. 65
Svavelhalt	" 0,4 %	" 0,5 %	" 0,5 %	-

a. Tabell XI  
 Allt efter den slutpunkt som väljes för bilbensinen, blir  
 dels mängden fotogen dels denna kvalitet olika /tabell X/.

Diagram XI.



Tabell X.

Data	Fotogen 170-200°	Fotogen 200-230°	Fotogen 170-230°
Spec.vikt	0,82	0,87	0,84
Flampunkt	34°	59°	46°
Oktantal	-	-	74
Svavelhalt	ca. 0,7 %	ca. 0,9 %	ca. 0,8 %
Dest. enl. A.S.T.M.			
Första droppen vid 150°		195°	157°
5 % vid	163°	204°	168°
50 % "	178°	215°	184°
90 % "	193°	239°	208°

Via Oljeraffinaderiet i Nynäshamn har en ~~övriga~~ ~~lätt~~  
 lätt fotogen framställdes. Raffineringen drejs därstädes icke så  
 långt. Kvaliteten framgår av tabell XI. Motortekniska undersökningar  
 ha givit vid handen, att den lätta skifferfotogenen är användbar  
 i tändkulemotorer ned till cirka 8-10 HK och utgör ett fullgott bränsle  
 bl.a. för mindre fiskebåtsmotorer. Med mindre ändringar av tänd-  
 propparna utgör den ett gott traktorbränsle. I Hesselmannmotorer är  
 den fullt användbar, under det att en generell användbarhet i dieselmotorer troligen förutsätter inmontering av Atlas Diesels insprutnings-  
 system med separat startbränsle.

En i Nynäshamn framställd solarolja i kökpunktsintervallet  
 230 - 325° har också motortekniskt undersökts. Den är i stort sett av  
 samma kvalitet som fotogenen.

Tabell XI.

D e t a	Lätt fotogen
Spec.vikt	0,84
Svavelhalt	0,95 %
Flampunkt	46°
Oktantal	74
Värmevärde /kalorimetriskt/	10540 kcal/kg
Dest. enligt	se tabell X
A.S.T.M.	fraktion 170 - 230°

I detta sammanhang kan anföras det resultat, till vilket  
Oljeraffinaderiet i Nynäshamn har kommit vid destillation och raffinering  
 av 1053,9 m<sup>3</sup> rå skifferolja av den sammansättning, som erhålls för närvarende i verket. Ingen gasbensin var tillsatt oljan:

Rå skifferolja, intaget .....	1053,9 m <sup>3</sup>
Erhållit:	
Grundflygbensindestillat	
raff. /fraktion <170° .....	105,1 m <sup>3</sup> 10,5 %
Motorfotogen, raff.	
/fraktion 170 - 230°/ .....	98,7 9,4
Motorbrännolja, raff.	
/ fraktion 230 - 325°/ .....	208,5 19,8
Spindelolja /2°E/ .....	116,5 11,1
Smörjolja /8°E/ .....	78,7 7,5
Pannbrännolja /tjock/ .....	134,0 12,7
Använt bränsle .....	117,8 11,2
Förlust .....	194,6 18,3
Summa: 1.053,9 m <sup>3</sup> 100,0 %	

Efter verkets utbyggnad blir produkten betydligt lättare, när procentuellt den större delen av merproduktionen kommer att utgöras av I.M.- och Ljungströmsolja.

Lysfotogen är en mycket välraffinerad fotogenkvalitet.  
Försök att laboratoriemässigt framställa en sådan utfördes med Ljungströms olja, som i detta fall kan komma ifråga. En rå fotogenfraktion på 26 % med kokpunkten 170 - 250° och spec. vikten 0,867 förbehandlades med 2 % 10 %-ig natronlut och 1,5 % 50 %-ig svavelsyra; varefter den raffinerades med 20 vol. % konc. svavelsyra i fyra steg. I sista steget var syran försatt med oleum i förhållandet 1:1. Efter tvättning med 10 %-ig lut avdestillerades fotogen till 250°, varvid erhölls ett utbyte på 75 % med en destillationsrest på 5 % och en tjärförlust på 20 %. Den raffinerade fotogenens kvalitet framgår av tabell XIII, i vilken även anföras data på Shells WW-fotogen.

Tabell XIII:

Data	Skifferlysfotogen	<u>Shells</u> WW-fotogen
Spec.vikt 20	0,84	0,80
n <sub>D</sub>	1,477	1,445
S-halt	0,04 %	0,06 %
Jödtal	10 - 20	7
Dest. enligt A.S.T.M.		
Första droppen vid	167°	156°
5 % vid	179°	172°
50 % "	201°	206°
90 % "	226°	245°
95 % "	234°	258°

e. Smörjolja och transformatorolja.

En smörjoljas uppgift är bland annat att bilda en oljefilm i det lager, som skall smörjas, samtidigt med att detta skall kylas. Oljan skall undergå så ringa förändring som möjligt. Ofta blir oljan utsatt för temperaturförhöjning samtidigt med att luft har obehindrad inverkan på densamma. En oxidation inträder lätt, om härför känsliga kolväten finns i oljan. Oxidationsprodukterna bildar en beckliknande substans ~~= oljan~~, som avsättes som slam. Oljefilmens tjocklek är i väsentlig grad beroende på oljans viskositet, som i sin tur är en funktion av temperaturen. Viskositetskurvans flaskhet eller oljans temperaturbeständighet samt dess oxidationsbeständighet utgöra oljans viktigaste kvalitetsegenskaper.

Tyvärr innehåller skifferoljan just sådana kolväten, som i ovanstående punkter ha mindre goda egenskaper. Dessutom håller den en del sura och basiska beståndsdelar, som måste bortskaffas genom tvättning med lut och svavelsyra. Tvättningen med svavelsyra medför också att de omättade kolväten bortskaffas, som ha en dålig oxidationsbeständighet och lätt förhartsas. Dessa ha dessutom en mycket brant viskositetskurva, vilket gör, att viskositeten vid högre temperatur sjunker mycket snabbt. Vid inverkan av svavelsyran polymeriseras en del omättade föreningar till mera högkokande samtidigt med att alkylestrar och sulfonsyror bildas.

Andra kondenserande och polymeriseraende medel, som kunna användas, är aluminiumklorid och zinkklorid. Reaktionsförloppet vid en sådan behandling är, att monoolefiner cykliseras eller om-lagras intramolekylärt. Det bildas naftener, som till följd av väte-disproportionering omvandlas till en blandning av paraffiner och omät-tade naftener. Paraffinerna kunna vid behandlingen undergå en krack-ning under bildning av olefiner, som kunna alkyleras eller spaltas till en blandning av paraffiner och omättade naftener. Resultatet blir att halten olefiner minskar, varigenom oljan i viskositetshänseende blir bättre. Genom blekjordsbehandling åstadkommes samma effekt.

I samarbete med Kolningslaboratoriet i Stockholm har provats den av dem föreslagna metoden att genom kontinuerlig destillation upp-dela skifferråoljan i en lättkokande och en högkokande olja samt beck och därefter ur den högkokande fraktionen framställa smörjolja.

Destillationspannan eller retorten bestod av en gaseldad liggande cylinder med en diameter av 250 mm och en längd av 1500 mm och var försedd med omrörare. Den råa skiffertungoljan inmatades kontinuerligt vid retortens ena ända medelst en kugghjulspump. Gasernti från retorten uttogos vid den andra ändan och nedkyldes medelst en kop-parkylare. Kondensatet uppsamlades i ett förlag, varefter den okondenser-baras gasen uppmättes i en gasmätare. Becket avtappades kontinuerligt un-der hela försöket. Temperaturen vid gasuttaget var ca. 400°. Totalt des-tillerades 124,5 kg. olja, som inmatades kontinuerligt med en inmatnings-hastighet av 12,15 kg/tim., varvid nedanstående utbyten erhölls:

Destillat	69,7 %
Vatten	0,1 "
Beck	28,4 "
Koks	0,5 "
Gaser	0,7 "
Förlust	0,7 "

Efter en del förförsök behandlades destillatet slutligen på så sätt, att 50 kg. av detsamma agiterades under 30 min. 3 gånger med 5 viktsprocent konc. svavelsyra vardera gången. Svavelsyrabecket avskiljdes, och oljan behandlades 2 gånger med 5% blekjord vid 120° under 30 minuter. Den avskiljda oljan /27 kg.= 53,8 % utbyte/ vakuumb-destillerades vid 10 mm vakuumb, varvid erhölls 10,0 kg. olja med visko-siteten 7,3°E vid 50° och 13,2 kg. olja med lägre viskositet. Totalt erhölls sålunda 23,8 kg. smörjolja, vilket utgör 47,6 % på destillatet och 35,1 % på ursprunglig mängd olja. Data på de båda produkterna åter-finnas i tabell XIII:

Tabell XIII.

Data	Tjock	Tunn
$n_D^{20}$	1,5931	1,5445
$d_4^{20}$	1,018	0,954
Visk /20°/ 85,5°E		2,77°E
Visk /50°/ 7,3°E		1,48°E
Visk /100°/ 1,6°E		1,20°E

Vid praktiska prov har det visat sig, att de mängder av olika viskositet, som kunna erhållas genom hopblandning av olika mängder av ovanstående båda kvaliteter, icke äro användbara som motor-smörjoljor, enär de mycket snart förtjockna samtidigt med att icke oväsentliga mängder förbrukas. Däremot äro de fullt användbara som smörjoljor i icke alltför snabbgående ringlager, vilket framgår av försök utförda vid Sandvikens Jernverk under mer än ett års användning.

Emellertid ha utförda försök visat, att denna destillation enligt Kolningslaboratoriet är alldeles onödig, enär smörjolja av t.o.m. något bättre kvalitet kan erhållas enbart av toppad lättolja och av toppad Ljungströmsolja, alltså utan denna destillationsprocess. En aluminiumchloridbehandling förbättrar den ytterligare. Under inga förhållanden torde dock fullgoda smörjoljor kunna erhållas endast genom destillation och kemikaliebehandling.

Enda framkomliga vägen torde vara att kondensera lättare fraktioner medelst härför lämpliga kondensationsmedel eller att ur vissa fraktioner extrahera de för smörjoljan olämpliga beständsdelarna. Som kondensationsmedel ha använts aluminium- eller zinkchlorid. Av dessa tycks den förra vara ett något för kraftigt kondensationsmedel. Utbytena räknade på toppad olja hålla sig omkring 20 %. Färgstabiliteten tycks vara fullt tillfredsställande. Olika temperaturbetingelser vid kondensationen skola undersökas. Förbrukningen av de ganska dyrbara kondensationsmedlen torde hålla sig omkring ett par procent. På grund av personalbrist hava dessa undersökningar legat nere under senare halvåret, men dessa skola på nyåret ånyo tagas upp till behandling.

Vad extraktionsförfarandet beträffar har på laboratoriet först för cirka 1 månad sedan en extraktionsapparatur färdigställts. Genom extraktion eller om man så vill genom extraktionsraffinering utlösas omättade och andra icke önskvärda föreningar med selektivt verkande lösningsmedel. Extraktionen genomföres med största effekt, om den utföres kontinuerligt i flera steg och i motström. Vid användning av furfurol som extraktionsmedel har på AB Separator-Nobels laboratorium i samarbete med bl.a. ASEA, Vattenfallsstyrelsen och Skifferolje-aktiebolaget, ur Ljungströmsolja framställts ett raffinat, som vid efterföljande raffinering med svavelsyra, blekjord och oleum givit en transformatorolja, som efter tillsats av vissa inhiberingsmedel uppfyller även vad slamtälet enligt Andersson-ASEA beträffar fordringarna på transformatorolja enligt SEN 14. Utbytet torde kunna sättas till minimum 10 %. Extraktet är användbart som eldningsolja och de renas förlusterna komma säkerligen att hålla sig under 10 %.

Undersökningar ha just igångsatts på laboratoriet i den i sex steg arbetande extraktionsapparaturen för att utröna, om framställningen av transformatorolja med furfurol som extraktionsmedel skall kunna kombineras med en framställning av tjock smörjolja och fotogen. Vid framställning av transformatorolja användes en olja, som är toppad, så att restoljan har en flampunkt högre än  $125^{\circ}$ . Vid våra laboratorieförsök användes en olja, som i kokpunkt låg över  $190 - 200^{\circ}$ . Av de hittills utförda försöken tycks framgå, att en mycket

Fullständiga data hava annu icke bestämts. Undersökningarna  
tes energiskt för att snarast möjligt erhålla utbytessiffror samt  
vilka reaktionsbetingelser, som äro de gynnsammaste. Som råolja an-  
vändes Ljungströmsolja, som är den mest paraffin- och naftenrika.

I detta sammanhang kan omtalas, att AB Separator-Nobel  
i dagarna färdigställt en extraktionsapparatur, som arbetar i fyra  
steg med separatörer och furfurol som extraktionsmedel. Kapaciteten  
är 2 liter raffinat per timme.

Parallelld med försöken hos Separator arbetar Kolningslaboratoriet med hydrering för att framställa transformatorolja. Hydreringen utföres vid förhöjd temperatur, under högt tryck och med katalysatorer, som erhållas från Försvarsväsendets Kemiska Anstalt. Utbytet vid hydreringen blir relativt högt och man är mindre beroende av utgångsoljans kvalitet. Det synes av hittills erhållna resultat, som om genom hydrering en acceptabel transformatorolja skulle kunna erhållas, men det synes av de framkomna resultaten att döma, som om man ännu icke fullt behärskade alla reaktionsbetingelserna.

### III Aska och koksproblem.

#### 1. Kali- och lerjordsframställning.

Av nedanstående analyser på skifferaska och skifferkoks /tabell XIV/ framgår att halten kali är cirka 4,5 % och halten aluminiumoxid 15 - 20 %.

Tabell XIV.

Data	Aska	Koks /Rockesholm/
SiO <sub>2</sub>	54 %	56,5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 "	12 "
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 "	16 "
K <sub>2</sub> O	4,5"	4,5 "
Na <sub>2</sub> O	0,5"	0,5 "
S	2,5"	4,1 "
C	-	12,5 "
H	-	0,5 "
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,1 "
MgO	-	1,5 "
Värmevärde /kalorimetriskt/	ca. 300 kcal/kg	ca. 1150 kcal/kg

Problemet att utlaka kali och lerjorden ur skifferreserna har angripits från olika håll.

#### a. Enligt Hultman-Collenberg.

Det Hultman-Collenbergska förfarandet, enligt vilket koksen smältes i en elektrisk ugn vid sådan temperatur och under sådana betingelser, att större delen av järnet utsmältes i form av ett relativt högprocentigt kiseljärn under bildning av en slagg, har

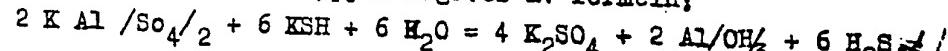
genomarbetats i samarbete med övering. Hultman och bergsing, Gästeväson. Smältningen har utförts vid Gullspångs Elektrokemiska AB med ekonomiskt bidrag från I.V.A.

Vid smältningen tillsattes som flussmedel varierande mängder kalk, koksstybb eller järn. Reducerad kisel förbrändes vid smältbadets yta till kisoldioxidrök. Även en viss mängd kali förflyktigades. Särskilt vid stor kokstillsats var röökutvecklingen kraftig. Röken uppsamlades i cottrellfilter. Det erhållna kiseljärnet var cirka 30 %-igt. Slaggen granulerades i vatten.

Granulat från olika smältningslakningar lakades med utsp. svavelsyra under varierande betingelser. De utlakade mängderna kalium och aluminium i form av sulfater visade sig vara ganska oberoende av de betingelser, under vilka smältningen utförts. Utlakningen skedde bäst med 40 %-ig svavelsyra under 4 tim. vid 70°. Cirka 90 % av kalit och aluminium kunde på så sätt utlakas. Tyvärr tycktes de erhållna granulatkornen vara för stora för direkt lakning, varför man måste räkna med en viss nedkrossning före lakningen. Icke oväsentliga mängder kisel och järn erhölls i granulatet. Som exempel på sammansättningen av cottrellröken kan anföras nedanstående analys:

SiO <sub>2</sub>	83 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 3,1 "
K <sub>2</sub> O	6,8 "
Glödningsförlust	2,1 "

Problemet att utlaka kalit och lerjorden har nu lämnat laboratoriestadiet, varför återstående slaggmängd på cirka 7 ton skall lösas i en halvstor apparatur. Förslag till en sådan är uppgjord, men om lakningen skall utföras i Kvarntorp eller annorstädes är ännu icke bestämt. Ur den sura lösningen skall alun utfällas med hjälp av kaliumsulfat, som går i cirkulation. Alunen skall bearbetas på lerjord och kaliumsulfat på så sätt, att aluminiumhydrat utfälls med kaliumsulfhydrat, som också går i cirkulation, varefter det främfiltrerade aluminiumhydratet överföres till oxid och kaliumsulfatet utkristalliseras genom indunstning. Reaktionsförloppet angivs av formeln,



Kaliumsulfhydratet görs ur kaliumsulfat och kaliumsulfhydrat och det bildade svavelvätet överföres i svavelsyra.

Av 100 kg. slagg kan man beräkna få 20 kg. aluminiumoxid och 5 kg. kaliumoxid.

b.

#### Kalifrimställning enligt autoklavmetoden.

De undersökningar att utvinna kalium ur skifferrester, i synnerhet ur aska, som utförts av prof. Hedvall och dir. Nordström, ha lett till att tre metoder framkommit, som alla tillåta en utvinning av 80 - 90 % av kalit, nämligen koksaltförfarandet, svavelkisförfarandet och autoklavförfarandet. Av dessa metoder har den senare upptagits till närmare undersökning på laboratoriet i Kvarntorp.

En finkornig blandning av 1 g skifferaska och 1 g kalciumoxid upphettades i autoklav vid 20 stö vattenångtryck i 4 tim. Härvid reagerar kalciumoxiden med skifferaska under bildning av kalciumaluminiumsilikater. Askans kaliinnehåll frigöres och går i lösning som kaliumhydroxid. Denna utlakades efter autoklaveringen med kokande vatten under 30 minuter. Hydroxiden kan sedan efter vanliga metoder omvandlas i godtyckligt kaliumsalt.

Av hittills utförda laboratorieförsök har det framgått, att både Bergh-aska, sintrad skifferaska från fältugnar i Yxhult samt låg- och högbränd aska från senare omnämnda Grönhögen-försök äro fullt lämpliga för sådana autoklavförsök. Det förefaller som om en liten vattentillsats till den finkorniga blandningen före autoklaveringen skulle ha en viss gynnsam effekt på kaliutbytet. Detta torde kunna beräknas hålla sig omkring 80 % eller däröver.

Försök att minska kalktillsatsen gav som väntat ett sämre kaliutbyte och försök att ersätta en del av kalken med kalciumkarbonat eller natronlут gav också väsentligt sämre utbyten,

Undersökningar i halvstor skala äro nu förberedda i samarbete med dir. Nordengren, som utfört ritningar till försöksapparatur och anbud ha införskaffats för denna. Från Industrikommissionens kalforskningskommitté har 50,000 kr. ställts till bolagets förfogande för täckning av de direkta kostnaderna för denna undersökning. Arbetet kommer att bedrivas i samarbete med dir. Nordengren.

Metoden fordrar stora kvantiteter bränd kalk, och kalkställningskostnaden ingår som en betydande post i kalits tillverkningskostnad, varför ett förfarande måste tillgripas enligt vilket kalk kan framställas till mycket billigt pris. Möjligheter härför finns, enär bolaget har tillgång till skifferkoks och vissa kvantiteter orsten.

Kalkbränning med skifferkoks i schaktugn har undersökts i Grönhögen på Öland. Ugnen bestod av ett koniskt 12 m högt schakt med övre diametern 2,8 m och nedre diametern 3,5 m. Som resultat av provbränningen framgick, att det är möjligt bränna kalk med orsten utan att kraftigare sintring behöver uppträda. Skifferaskans sintringspunkt angivs till  $950^{\circ}$ , men någon kraftigare sintring inträdde icke ens vid  $1050^{\circ}$ . Denna temperatur bör man också försöka hålla för att karbonatets dissociation skall förlöpa med tillräcklig hastighet. För att förhindra högre temperatur än  $1050^{\circ}$  och därmed sammansintring erfordras, att orsten och koks äro mycket väl blandade, varigenom orstenen verkar temperaturreglerande. Ugnen måste vara försedd med automatisk utmatningsanordning och denna skall kunna klara de smärre sammansintringar, som eventuellt kunna inträffa. En teoretisk beräkning av en schaktugn med skifferkoks som bränsle ger vid handen, att förutom att blandningsförhållandet orsten och koks är beroende av bådas värmevärden, så är ugnens kapacitet beroende av orstenens storlek, som måste anpassas efter koksens förbränningshastighet. Denna kan uttryckas genom rostbelastningen, som av andra försök att döma torde kunna antagas till  $500 \text{ kg/m}^2/\text{tim}$  med en utbränning av 85 %.

Av tabell XV framgår hur stor kokstillsatsen kan vara vid bränning av 100 kg orsten av olika värmeinnehåll. Av 100 kg sten erhålls cirka 61 kg. kalk med 74 % CaO. Även den erhållna produktens sammansättning framgår.

Tabell XV.

$Q$ kcal/kg	Kokstillsats kg/ 100 kg	Ashmängd kg.	Förhållande Kalk:aska	Förhållande CaO:aska
0	72,7	58,1	105:100	78:100
100	62,1	49,6	123:100	91:100
200	51,6	41,3	147:100	109:100
300	41,0	32,8	186:100	137:100

Kalkhalten räcker ju mer än väl till för gasbetongframställning /CaO:aska = 25:100/. Däremot erfordras god orsten / $Q = 200$  kcal/kg/ för att kalken skall räcka till för kaliframställning enligt autoklavmetoden /100:100/.

Kapaciteten och rostbelastningen för en ugn med 3 m diameter och 15 m höjd /volymen =  $106 \text{ m}^3$  och rostarean =  $7,07 \text{ m}^2$ / framgå av tabell XVI och diagram XIII.

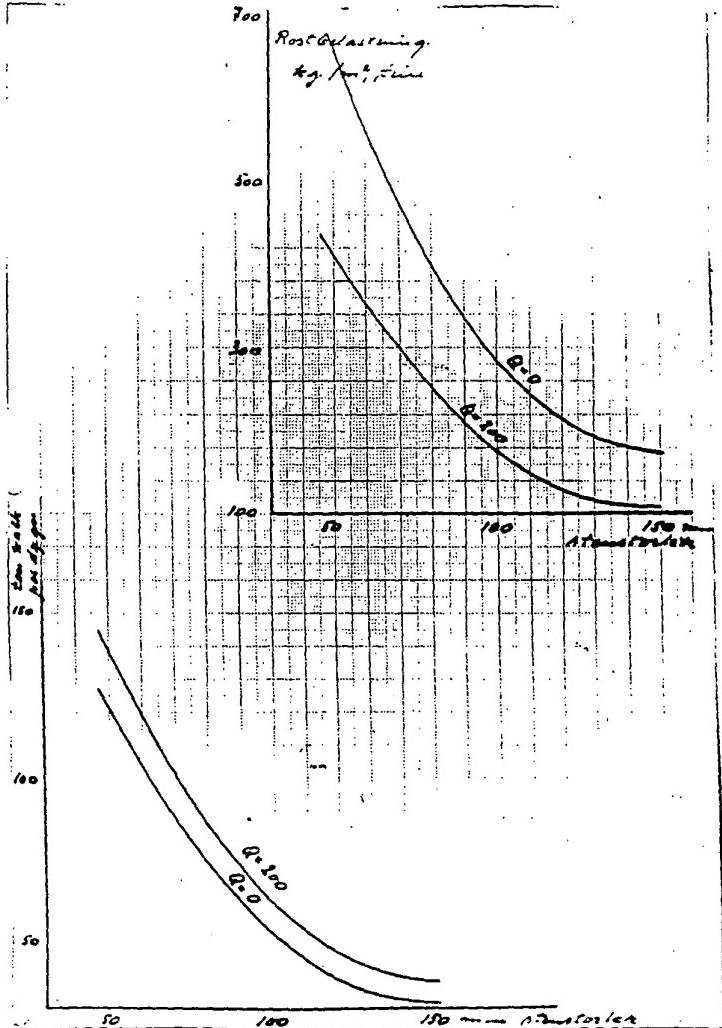
Tabell XVI.

Orstenskvalitet $Q$ kcal/kg	Stenstorlek mm	Kapacitet ton kalk pr dygn	Rostbelastning kg/m <sup>2</sup> /tim
0	50	120	655
	100	52	284
	150	32	175
200	50	139	408
	100	60	176
	150	38	112

I stället för att utföra kalkbränningen i en schaktugn skall på nyåret i Landskrona en bränning utföras i en sinterpanna med skifferkoks som blandbränsle. Laboratorieförsök ha givit lovande resultat. Ur kostnadssynpunkt är sintringsmetoden fördelaktigare.

c. Den basiska uppslutningsmetoden.

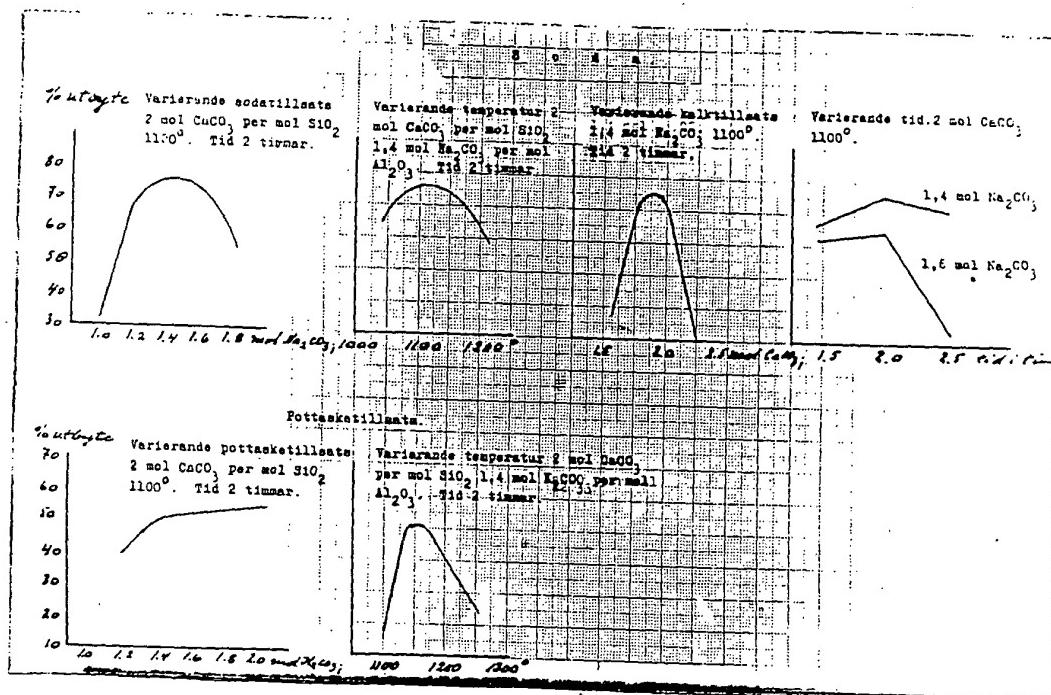
Även en basisk metod att yr skifferresterna utlaka kalium och aluminium har undersökts. Den basiska vägen är i regel mindre komplicerad än den sura och ansluter sig till metoderna för bauxitbearbetning. Då skifferresterna äro synnerligen silikathaltiga måste ett ämne, t.ex. kalk, vara närvarande, som kan binda kiselsyran, medan det närvarande alkalit binder lerjorden. Från andra undersökningar är känt, att kalktillsatsen bör vara så stor, att förhållandet  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  i reaktionsblandningen blir 2 och sodatillsatsen sådan att  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$ .



Vid nedanstående undersökningar användes en Berghaska, som höll 53,1 %  $\text{SiO}_2$ , 15,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och 4,6 %  $\text{K}_2\text{O}$ . Den har nedmalts i en kulkvarn. Kalken har tillstsats som kemiskt rent calciumkarbonat. Den väl blandade blandningen av aska, kalk och soda upphettades i platinaskepp i en elektrisk rörugn. Efter upphettning till viss temperatur under en viss tid krossades den sintrade massan och lösades med  $90^\circ$ -igt vatten. Vid högre temperatur bildas lätt aluminiumsilikate och vid lägre är utlakningshastigheten låg. Efter filtrering bestämdes lösningens aluminiumhalt. Kalit i lösningen och den kvarvarande mängden i askan efter utlösningen bestämdes vid några försök.

Av diagram XIII framgår att den lämpligaste reaktionstiden är 2 timmar, det lämpligaste förhållande  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  och  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  är 1,4 resp. 2,0 samt att den lämpligaste reaktionstemperaturen bör ligga mellan  $1100$  och  $1150^\circ$ . Kaliutbytet har i de fall detta bestämts legat över 90 %.

Diagram XIII.



Kiseln i askan bindes i vissa fall hända upp till 40 % av den tillsatta natriummängden, vilken går förlorad med lakresten. Dessutom kommer laklösningen att innehålla både natrium och kalium, vilka kunna skiljas åt över sina bikarbonater, men givetvis innebär detta en komplikation. Genom den stora natriumförlusten blir metoden mindre gynnsam, varför sodan utbyttes mot pottaska.

Resultatet vid variation av de olika betingelserna framgår av diagram XIII. Dessa försök ha utförts med låg  $\text{K}_2\text{O}$ -tillsats /1,4 mol  $\text{K}_2\text{O}$  per mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / . Utbytena ha maximalt varit något mer än 50 % vid en temperatur av  $1150^\circ$ . Vid högre  $\text{K}_2\text{O}$ -tillsats ökar utbytet till cirka 65 % vid en reaktionstemperatur av  $1160^\circ$ . Denna tycks ha större betydelse här än vid sodaförsöken. Den lämpligaste laktiden tycks vara cirka 20 minuter eller t.o.m. därunder.

Kalihalten i laklösningen varierar mellan 65 och 79 %, medan resterande kali måste ha förflyktigats, enär inget kali kunde påvisas i lakresten. På elektrisk väg torde det i gasfasen befintliga kalit kunna utfällas. Dessa kaliutbyten ha beräknats på allt kali, som fanns i reaktionsblandningen, alltså såväl på det från pottaskan som på det från skifferaskan kommande. Den senares kali utgjorde 14 % av blandningens totala kalihalt.

Trots att pottaskemetoden ger sämre utbyte än sodometoden tarde den dock vara fördelaktigare genom bättre alkaliekonomi. Försöken utvisa sålunda, att man kan utvinna cirka 65 % av lerjorden, medan kaliutbytet kommer att bero på verkmingsgraden hos det elektriska fältet.

Lerjordens förorening av kiselsyra har ej närmare undersökts, enär för detta ändamål prov i större skala skulle behöva utföras.

Det är möjligt, att vid denna basiska metod vanadin och molybden överförs i vanadat resp. molybdat och återfinnas i lösningen som sådana. Analyserna i denna riktning äro ännu icke utförda.

På samma sätt är det tänkbart, att skifferns radium, som i askan troligen föreligger som sulfat överföres i radiumkarbonet, som ur lakresten skulle kunna utlösas med saltsyra som klorid. En sådan lösning har sänts till Oceanografiska Institutet för radiumanalys.

## 2. Gasbetong.

Gasbetong är mycket välbetald /55 kr/ton/. Tillverkningskostnaderna kunna säkerligen vid rationell drift och med de billiga råmaterial, som står oss till förfogande, hållas ganska låga /cirka 25 kr/ton/. Berghaskan som sådan skulle vara mindre fördelaktig än skifferkoksen, om denna skulle kunna användas vid bränningen av kalk och den erhållna blandningen efter tillsats av skifferaska kunde bearbetas till gasbetong. Synnerligen förmånligt är att apparaturen för tillverkning av kali och gasbetong till största delen är gemensam. Blott proportionen mellan kalk och aska och ångtrycket vid härdningen äro olika.

Några förberedande försök att använda det i Grönhögen erhållna materialet för framställning av gasbetong ha utförts i Yxhults gasbetongfabrik.

Denna framställning tillgår så, att skifferaska med 17 - 20 % CaO malas till ett mjöl, vilket vid 20° utrörtes med halva vattenmängden under högst 5 minuter, varefter 0,7 g aluminiumpulver per 1000 g mjöl tillsättes. Omrörningen fortsättes högst 2 minuter. Efter cirka 5 minuter sätter jästningen in; denna är avslutad efter 30 minuter. Massan bör då ha jäst till sin dubbla höjd. Efter 3 timmars torkning är den så fast, att den kan skäras och brytas, utan att den faller ihop. Massan är därefter färdig för ånghärdning.

Vid sådana försök som ovanstående med Grönhögen-materialet visade det sig, att detta var av helt annan beskaffenhet än det vanliga. Antingen jäste icke massan upp eller också torkade den ej riktigt utan föll ihop vid uttagningen ur formarna. Vid ändrade mängder vattentillsats och andra mängder aluminium kunde visserligen ganska goda produkter erhållas, men massans egenskaper ändrades avsevärt vid blott mindre förändringar i dess sammansättning. Erhölls en god produkt, så uppstoda i stället svårigheter vid ånghärdningen. Några hållfasthetsbestämningar utfördes aldrig.

Sammanfattningsvis kan på basis av dessa förberedande försök sägas, att skifferaska erhållen genom bränning av med vatten släckt skifferkoks icke direkt är lämplig för gasbetongtillverkning. Ytterligare försök måste utföras. Dels måste undersökas, varför just denna skifferaska har visat sig olämplig, och dels måste de rätta reaktionsbetingelserna utprovats.

3. Jordbrukskalk.

Jordbrukskalk är för närvarande mycket välbetald, ca. 20 kr/ton. En värmeknisk beräkning av en gasschaktugn visar, att bränslekostnaderna för framställning av 1 ton kalk vid användning av verkets rengas (övre värmevärdet 4600 kcal/Nm<sup>3</sup>, 3 öre pr Nm<sup>3</sup>) blir 6,90 kr pr ton kalk, om man utgår från kalksten och 4,98 kr pr ton, om man använder orsten med 200 kcal pr kg. En ugn av ovanstående storlek kan producera 97 ton kalk eller 72 ton CaO per dygn vid 100 mm storlek på orstenen. Gasförbrukningen blir, om orsten med värmevärdet 200 kcal/kg. användes, 16000 Nm<sup>3</sup> per dygn. Då orsten kommer att falla efter utbyggnaden i en mängd av minst 400 ton pr dygn, och då arbetskraften vid en dylik ugn går till cirka 1 kr pr ton är det tydligt, att exempelvis sådana ugnar å vardera 100 ton skulle kunna drivas med god vinst.

IV Gasproblem.

1. Gasens sammansättning.

Efter verkets fulla utbyggnad torde per dygn komma att produceras cirka 350000 m<sup>3</sup> rågas, fördelad på de olika ugnarna på följande sätt:

<u>Bergh</u>	180000 m <sup>3</sup>
<u>I.M.</u>	45000 "
<u>Rockesholm</u>	65000 "
<u>Ljungström</u>	60000 "

Gasens kvalitet framgår av tabell XVII.

Tabell XVII.

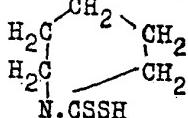
Beståndsdelar	<u>Bergh</u>	<u>I.M.</u>	<u>Rockesholm</u>	<u>Ljungström</u>	Rengas
H <sub>2</sub> S	11 %	27 %	12 %	22 %	-
CO <sub>2</sub>	11 "	8 "	12 "	5 "	11,5 %
CO	1 "	0,8 %	1 "	0,8 %	1,1 "
O <sub>2</sub>	0,5 %	0,2 "	0,5 %	0,1 "	0,4 "
H <sub>2</sub>	11 "	15 "	27 "	18 "	18,5 "
N <sub>2</sub>	45 "	12 "	25 "	65 "	36 "
CS <sub>2</sub>	1,2 g/m <sup>3</sup>	0,5 g/m <sup>3</sup>	0,7 g/m <sup>3</sup>	ingen	1,0 g/m <sup>3</sup>
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	3 %	10 %	4 %	4 %	5,2 %
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	16 "	27 "	17 "	44 "	27 "
Värmevärdé Kcal/Nm <sup>3</sup> /Kalorimetriskt/	4000	9500	4980	9800	4650

x/ I rengasen före gasbensinutvinningen är halten kolsavla 1,3 g/m<sup>3</sup>

xx/ Den låga halten beror på att en del olefiner ha absorberats i tvättornet på Ljungströmsanläggningen.

Den angivna mängden kolsavla har bestämts på så sätt, att hela den i gasen befintliga mängden svavel har antagits vara kolsavla.

Detta är blott approximativt riktigt, + att det svavlet kan redovisas som kolsavla. Återstoden är med all sannolikhet koloxisulfid. Denna har emellertid icke kunnat direkt påvisas. Kolsavlan bestämdes calorimetriskt enligt den s.k. kopparpiperidin-metoden, som är snabb och enkel att utföra och kan utföras med små gasmängder. Som standardlösning användes piperidin i kopparenthalpaltig monoklorbensol försatt med känd mängd kolsavla. Den färgbestämmande produkten är det bruna kopparensalts av den bildade pentametylenditokarbaminsyran



Svavelväten utvinnes i svavelverken som svavel, gasbensinen i gasbensinanläggningen, medan för närvarande resten av gasen användes som bränsle i ugnarna och i Ångcentralen, i bilarne och på laboratoriet. Som av tabellen framgår, håller gasen en icke oväsentlig mängd mycket värdefulla omättade kolväten /olefiner/ jämt en större mängd paraffin. De förra utgöras till ungefär 2/3 av propylen, medan återstoden utgöres av en blandning av etylen och butylen jämt högre. Ett utnyttjande av dessa kolväten för framställning av polybensin, av isopropylalkohol och diisopropyleter är för närvarande föremål för ett alldelens särskilt intresse på laboratoriet. För att emellertid gaserna skola vara användbara i syntetiskt avseende måste olefinerna på något sätt anrikas. Detta torde endast kunna ske medelst två metoder, nämligen anrikning på aktivt kol eller djupkyllning under tryck.

### 2 Anrikning på aktivt kol.

Undersökningen över anrikningen på aktivt kol är ännu icke fullt slutförd, varför här blott resultatet antydes. Genom anpassning av såväl adsorptionen som desorptionen på gynnsemmaste sätt har en desorptionsgas erhållits, som höll 0,5 % etylen, 42 % propylen, 6 % butylen och resten paraffiner. Som försökskol användes Jungnerbolagets F30K-kol. Detta kol adsorberar t.ex. propylen till 100 %, om uppladdningen av kolet hålls under 1,1 m<sup>3</sup> gas per kg. kol. Anrikning enligt denna metod fordrar en enkel och lättkött apparatur, men svårigheter kunna uppstå, om kolet förgiftas av gasen. Denna förgiftning förorsakas troligen såväl av svavlet i gasen som av lätt polymers- och förhartsningsbara kolväten, men kan förmodligen delvis elimineras genom modifiering i driftsförhållanden. Ovannämnda Jungnerkol har under 1 månad stått i kontakt med dels kolsavla och dels svavelväte. Därefter desorberades med vattenånga och torkades i kvävgasström. Med detta kol gjordes nya adsorptionsförsök, varvid det visade sig, att kolets adsorptionsförmåga blott var obetydligt nedsatt. Olika kol med olika adsorptionsförmåga torde också vara mer eller mindre känsliga mot förgiftning.

### 3. Anrikning genom djupkyllning.

Svavelutvinningen i svavelverken i Kvarntorp bygger på en kemisk metod. De härför nödvändiga kemikalierna komma från Tyskland samtidigt som metoden egentligen är avsedd att användas vid svavelutvinning ur en gas, som blott håller några få procent svavel mot skifferrågasens 20 % svavelväte.

sätt åstadkomma en utkondensation av svavelväte samtidigt med att en del värdefulla kolväten kondensere borde därför vara den mest ändamålsenliga och mera ekonomisk, i det att anläggningskostnaderna bliva avsevärt lägre.

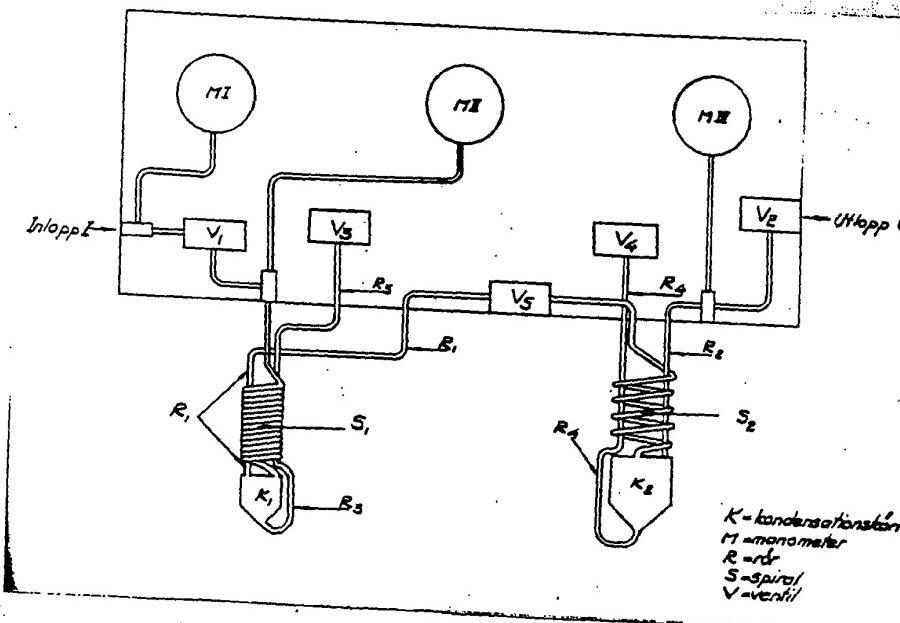
Före byggandet av en djupkylningsanläggning måste utföras omfattande laboratorieundersökningar. För dem som hittills äro utförda skall här redogöras.

Aviskten var att genom djupkyllning uppdelat gasen i tre fraktioner.

1. En kolvätefraktion hållande de kolväten, som ur rent kemisk synpunkt borde vara synnerligen värdefulla, i det att dessa skulle utgöra råvara för en del värdefulla produkter, såsom isopropylalkohol, diisopropyleter, glycerin, oxinitér etc.
2. En svavelvätefraktion, som förutom kolsyra håller en del kolväten. Ur denna fraktion skulle sedan svavelväte genom fraktionering skiljas från de övriga produkterna.
3. En restgas av icke kondenserbara gaser, såsom väte, kväve, syre, metan och etan.

För att kondensation i nämnvärd utsträckning skulle äga rum vid en temperatur högre än  $-78^{\circ}$  visade det sig att tryck erfordrades. För den skall konstruerades av Stål i Finspong en liten rågaskompressor med en kapacitet av cirka 200 lit. gas per timme. Det visade sig emellertid ganska snart, att konstruktionen var olämplig, varför en del detaljer måste omkonstrueras och arbetet försvarades och fördröjdes högst väsentligt. Apparaten, som användes vid kondensationsförsöken under tryck, framgår av fig. I.

Figur I.



Apparaten är utförd av järn och helsvetsad. Den arbetar i två steg. Den från en tub /trycket mättes med manometern M I/ uttagna gasen passerar genom ventilen  $V_1$  medelst vilken önskat arbetstryck inställs, genom en nedkyld spiral  $S_1$ , i vilken en partiell kondensation sker. Gas- vätskeblandningen strömmar in i kondensationskärlet  $K_1$ , som har cyklonverkan. Den okondenserbara gasen går genom ventilen  $V_5$  till en annan nedkyld spiral  $S_2$ . I kondensationskärlet  $K_2$  erhålls ett andra kondensat, varefter restgasen genom ventilen  $V_2$  reduceras till atmosfärstryck och uppsamlas i en aspirator över mättad natriumsulfatlösning. På manometrarna M II och M III mätas trycken i båda stegen. Om genom utfrysning fast kondensat uppträder, ökar motståndet i systemet och en tryckdifferens uppträder.

Kondensaten utblåsas, medan ventilen  $V_5$  är stängd, nedifrån genom rören  $R_3$  och  $R_4$  och ventilerna  $V_3$  och  $V_4$ . De avgående rörens  $R_1$  och  $R_2$  nedre mynnningar äro täckta av fyra lager finmaskigt ståltrådsnät för att hindra kondensat att följa med upp i ledningarna.

De flesta försöken äro utförda vid temperaturerna -33 och -78°. Den senare temperaturen åstadkoms genom att nedskänka spiralen  $S_2$  och kondensationskärlet  $K_2$  i ett Dewarkärl med en blandning av finkrossad torris i rödsprit. Den högre temperaturen erhölls genom att nedkyla rödsprit medelst torris, som då och då tillsattes under omrörning med en ström av torr luft.

Gasanalyserna utfördes enligt Orsat med den skillnaden, att olefinerna bestämdes enligt Schuftan /först 75 %-ig  $H_2SO_4$ , därefter konc.  $H_2SO_4$  och sist oleum/ och paraffinerna förbrändes på så sätt, att förbrukat syre ersattes med ren syrgas, varigenom större mängder kunde förbrännas och noggrannheten därigenom blev större.

Resultatet av några kondensationsförsök framgår av tabellerna XVIII - XX och diagrammen XIV - XVI. Som synes ha de återgivna försöken utförts vid fyra olika tryck med en blandad rågas från ugnarna, en Ljungströmsgas och en rengas. Kondensat har upptagits vid -33 och -78° samt vid parallellförsök ett samkondensat vid -78°.

Av de utförda djupkylningsförsöken framgår, att möjlighet förefinnes att uppdela rågasen i en svavelväte- kolvätefraktion med kolsyra samt en svavelväte-kolsyre-fattig restgas med väte, kväve, metan och etan som huvudbeståndsdelar. De kommande laboratorieförsöken skola i första hand inriktas på att undersöka förutsättningarna för att skilja svavelväten och kolvätena åt i kondensatet samt att avlägsna svavelväten från restgasen.

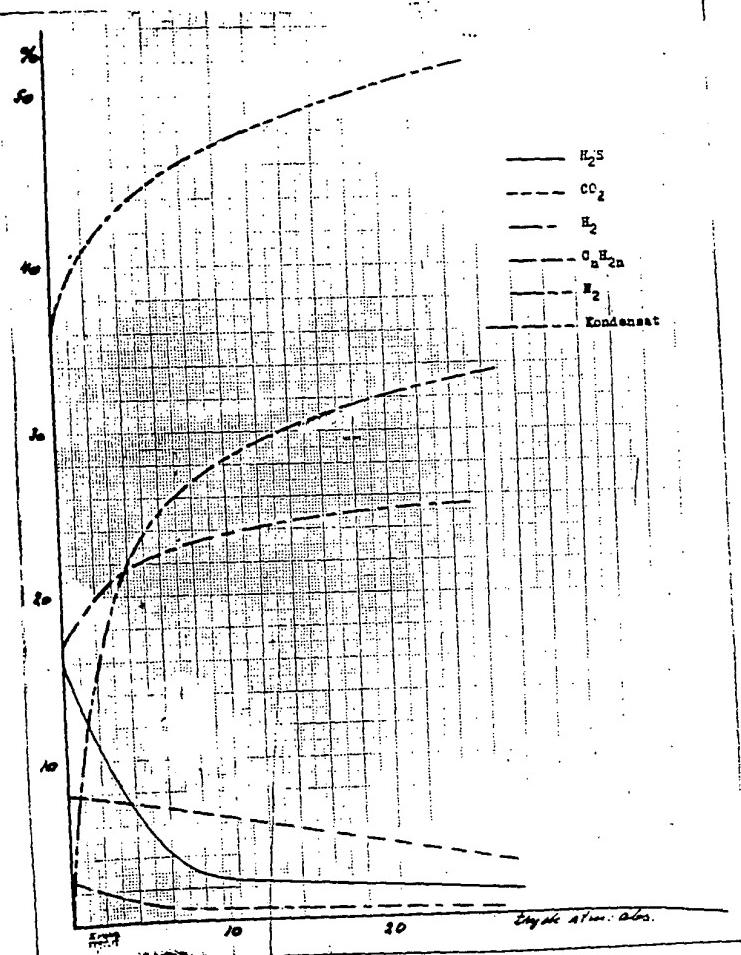
Kondensatuppdelningen skall undersökas efter två linjer, för det första skola undersökas tillståndsdiagrammen för två- och trekomponentssystemen svavelväte-kolväten med 2 och 3 kolatomer-kolsyra för det andra skola rektifieringsförsök på kondensatet utföras i här-för lämpliga kolonner.

Tabell XVIII /blandrägas/.

Gasens bestånds- delar	Ut- gångs- gas	Rest- gas	Samkon- densat -78°	Tryck 3,0 atm. abs.; 19,2 % kondensat	Tryck 7,2 atm. abs.; 27,6 % kondensat	Samkon- densat -78°	tom-
				Rest- gas	Kondensat -33°		
H <sub>2</sub> S	%	15,9	8,9	34,8	3,3	64,5	65,0
CO <sub>2</sub>	"	8,0	7,4	27,4	6,8	8,4	7,6
CO	"	1,6	0,8	0,0	2,0	0,1	0,0
O <sub>2</sub>	"	0,7	0,6	0,8	0,5	mycket litet	0,7
H <sub>2</sub>	"	17,0	21,0	0,0	23,5	konden- sat	0,1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	1,0	0,8	1,9	0,6	6,1	6,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	"	1,5	0,7	10,0	0,1	1,1	1,4
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + "	0,2	0,0	1,4	0,0		16	17
högre							
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> "	18	17,5	19,5	17,5		3,1	3,0
koltal	1,8	1,8	3,3	1,7		1	1
N <sub>2</sub>	%	36	42,5	4	45,5		

Gasens bestånds- delar	Ut- gångs- gas	Rest-Kondensat -33°	Sam- kon- densat -78°	Tryck 12,6 atm. abs.; 29,1 % kondensat	Tryck 25,1 atm. abs.; 33,3 % kondensat	Sam- kon- densat -78°	tom-
				Rest- gas	Kondensat -33°		
H <sub>2</sub> S	%	15,9	2,5	44,5	62,3	61,6	51,7
CO <sub>2</sub>	"	8,0	5,8	7,6	12,6	10,7	13,7
CO	"	1,6	1,6	0,4	0,2	0,3	0,4
O <sub>2</sub>	"	0,7	0,4	0,6	0,6	0,3	0,1
H <sub>2</sub>	"	17,0	24,0	0,0	0,0	25,5	0,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	1,0	0,6	1,9	1,5	1,8	2,2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	"	1,5	0,0	9,5	4,3	5,5	3,3
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + "	0,2	0,0	2,1	0,9	0,8	0,0	0,6
högre							
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> "	18	17	26	16	18	14	21
koltal	1,8	1,7	2,7	2,9	2,8	1,6	2,3
N <sub>2</sub>	%	36	48	7,5	1,5	0,5	6,5

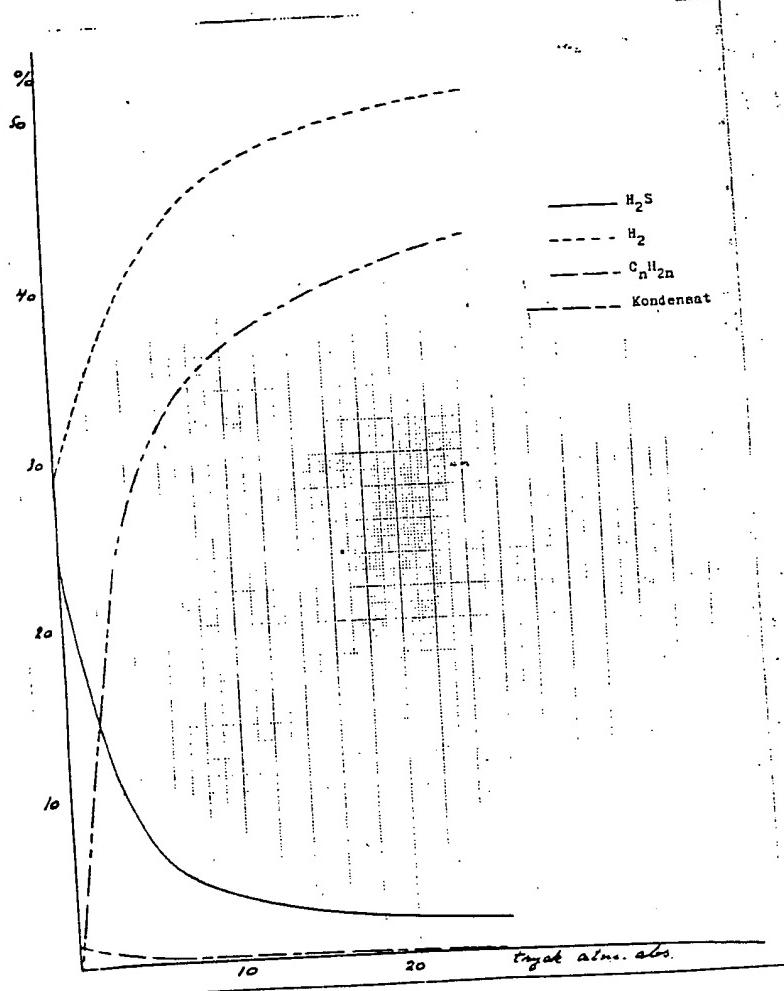
Diagram XIV /blandrágas/



Tabell XIX /Ljungströmsgas/.

Gasens bestånds- delar	Ut- gångs- gas	Rest- gas	Sam- densat	Tryck 3 atm. abs.; 24,3 % kondensat	Tryck 7,2 atm. abs.; 33,1 % kondensat		Sam- kondensat -78°			
				Rest- gas	Kondensat -33°	-78°				
H <sub>2</sub> S	%	24,3	10,2	62,3	4,8	45,3	66,2	64,5		
CO <sub>2</sub>	"	1,3	2,8		2,2		0,2	1,5		
H <sub>2</sub>	"	29,0	37,5	0,4	44,5	0,0	0,0	0,0		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	0,5	0,4	0,7	0,3	-0,1	0,7	0,8		
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	"	0,6	0,2	2,7	0,1	5,6	1,9	2,0		
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +	"	0,2	0,0	0,5	0,0	0,7	0,5	0,5		
högre										
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> "		44	49	34	48	47	30,5	30,6		
koltal		1,7	1,6	2,9	1,4	3,4	2,7	2,9		
Gasens bestånds- delar	Ut- gångs- gas	Rest- gas	Sam- densat	Tryck 12,6 atm. abs.; 38,2 % kondensat	Tryck 25,1 atm. abs.; 42,8 % kondensat		Sam- kondensat -78°			
				Rest- gas	Kondensat -33°	-78°				
H <sub>2</sub> S	%	24,3	3,4	61,4	60,4	59,8	1,6	58,2	53,4	53,3
CO <sub>2</sub>	"	1,3	0,8	1,5	4,5	1,4	1,3	2,4	5,5	2,5
H <sub>2</sub>	"	29,0	48,0	0,0	0,0	0,0	51,0	0,0	0,7	0,2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	0,5	0,2	0,7	1,0	0,8	0,0	0,9	1,1	1,2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	"	0,6	0,0	2,5	0,8	1,5	0,0	1,0	0,8	0,9
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +	"	0,2	0,0	0,6	0,5	0,5	0,0	0,4	0,4	0,4
högre										
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> "		44	47,5	31,5	32	36	46	37	38	41,5
koltal		1,7	1,3	2,2	2,4	2,4	1,3	2,2	2,0	2,1

Diagram XV /Ljungströmsgas/

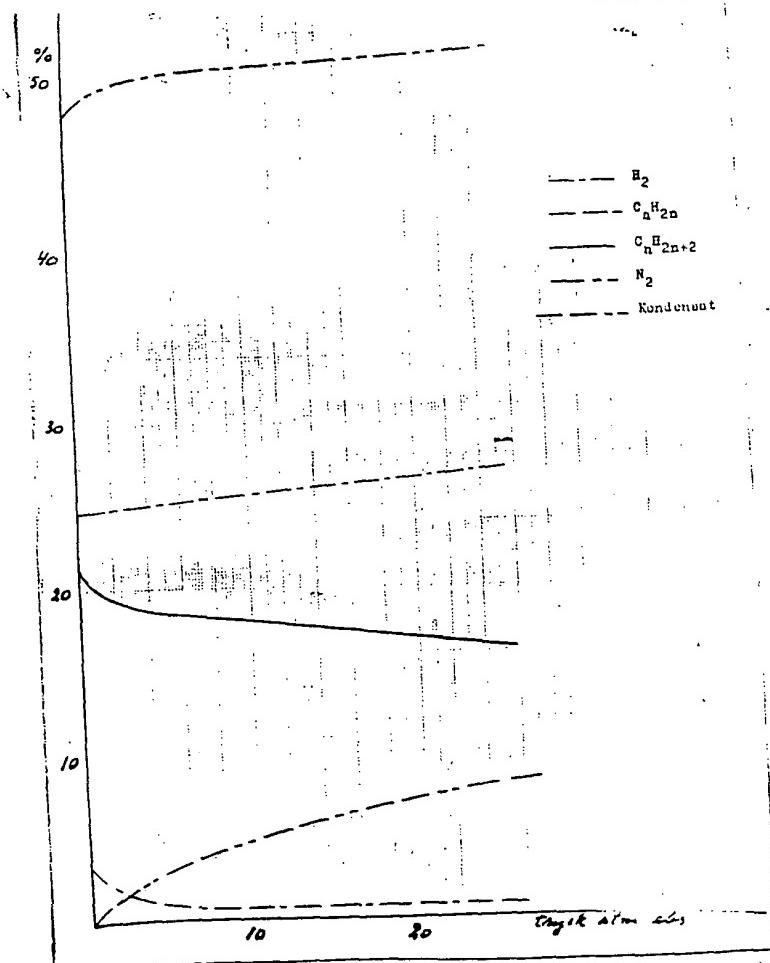


Tabell XX /blandrengas/.

Gasens bestårnds- delar	Ut- gångs- gas	Tryck 2,5 atm.abs.:		Tryck 7,2 atm.abs.:	
		2,1 % kondensat	Rest- Kondensat	4,0 % kondensat	Rest- Kondensat
CO <sub>2</sub>	%	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	"	2,2	2,6	0,2	2,4
O <sub>2</sub>	"	1,8	2,2	0,2	1,4
H <sub>2</sub>	"	24,5	25,0	mycket litet	0,4 (25,5)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	"	1,4	1,2	konden-	2,4 0,8 2,6 3,3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	"	1,9	0,2	sat	29,8 0,0 24,2 26,3
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +	"	0,1	0,0		5,2 0,0 11,6 1,0
högre					
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	"	21	19	61 (20)	-- --
koltal		2,0	1,8	3,8	-- --
N <sub>2</sub> %		48	50	1,0 ( 51 )	-- --

gts

Diagram XVI /blandrengas/.



ts

Finreningen av restgasen skall också bedrivas en del linjer. Dels skall arbetas vid lägre temperatur än som hittills skett och dels skall tvättning vid låg temperatur med olika kolväteblandningar utföras. Undersökningen av tillståndsdiagrammen kan äga rum på det nuvarande laboratoriet, medan rektifierings- och finreningsförsöken lämpligen böra ske i det projekterade gaslaboratoriet, där man får tillgång till restgas samt kyl- och tvättmedel i form av kondensat från Lindeanläggningen.

#### 4. Isopropylalkohol och diisopropyleter.

De alltmer ökade kraven på högoktanvärdig flygbensin har givit anledning till att man sökt efter nya ämnen, som vid inblandning i bensinen och efter tillsats av tetraetylaly som antiknackningsmedel giva oktantal upp till 100. Som sådana ämnen kan nämnas isoktan, aromater, alkoholer och diisopropyleter.

Som tidigare omnämnts innehåller gasen vissa mängder olefiner. Genom anrikning kan en gas rik på olefiner och lämplig för syntetiskt ändamål erhållas. Enär det särskilt är propylenhalten, som är hög, torde i första hand en framställning av isopropylalkohol och diisopropyleter komma ifråga.

I detta avseende torde det framför allt vara två metoder, som är användbara, nämligen kallsyra- resp. varmsyrametoden.

Vid den förra, som arbetar i två steg, upptages först propylen i svavelsyra, varvid isopropylsvavelsyra bildas. Vid utspädning med vatten och destillation bildas isopropylalkohol och diisopropyleter. Alltefter reaktionsbetingelserna blir mängdförhållandet mellan dem olik. Vid varmsyrametoden hydratiseras propylen direkt i ett steg till diisopropyleter. Hydratiseringen sker vid förhöjd temperatur och vid närvaro av lämplig katalysator.

Efter full utbyggnad av verket torde per dygn lågt räknat kunna framställas 5 ton diisopropyleter. Räknar man med att en tillsats av diisopropyleter endast höjer oktantalet rent additivt, alltså utan inverkan på blykänsligheten, så höjes vid 10 %'s tillsats av eter oktantalet för en bensin med 1,2 % tetraetylaly från 84 till 87. Detta är lågt räknat, ty i allmänhet höjes blykänsligheten, så att verkliga oktanvärdet blir avsevärt högre. Dessutom torde med all säkerhet den raffinerade bensinens oktantal bliva högre än 84. Som minimum kan alltså förutses en produktion av 17,000 m<sup>3</sup> 88-oktanig bensin per år. Vill man tillåta en större tillsats av eter kan naturligtvis en mindre mängd mera högoktanig bensin erhållas. Vid 25 %'s tillsats kan cirka 8,000 m<sup>3</sup> 92-oktanig bensin framställas.

Då laboratoriet icke har möjlighet att före färdigställandet av gasol- och gaslaboratoriet framställa större mängder diisopropyleter ur gasen hava försök i dagarna igångsatta att dels ur från T-fabriken i Östrand erhållen propylen framställa isopropylalkohol, dels av denne och av inköpt isopropylalkohol framställa eter. Vissa mindre partier flygbensin med tillsats av 10 % eter skola därefter snarast möjligt iordningställas för prov på Malmslätt.

En inblandning av diisopropyleter medför emellertid både för- och nackdelar. Mot dess höga oktantal, dess höga blykänslighet och frånvaron av isbildande tendens står sådana nackdelar som dess relativt låga förbränningssvärme, dess vattenlösande egenskaper och nödvändigheten att tillsätta en effektiv inhibitor.

Den något sämre värmeekonomin kompenseras genom det högre oktantalet, enär kompressionen kan höjas. Samma effekt av motorn kan uttagas. För övrigt torde ett med diisopropyleter försatt flygbränsle ha sin största användning i flygplan, där bränsleåtgången är av mindre betydelse, altså vid bl.a. jaktplan.

### 5. Polybensin.

Oktanhögvärdiga bränslen kunna också framställas genom polymerisation av i gasen befintliga olefiner. Den till omkring 200° förvärmades med något vatten försedda, på olefiner anrikade gasen, ledes vid ett tryck av cirka 20 atm. över katalysatorn, som utgöres av fosforsyra eller något salt av denna. Reaktionsprodukten upptages i lämplig tvättolja och avdrives. Vid polymerisering av hela olefinmängden torde man kunna räkna med en bensinprodukt med ett oktantal av närmare 90. Av hittills utförda försök framgår, att det torde vara lämpligt att räkna med en hydrering av den erhållna produkten. Denna har nämligen ett jodtal på mellan 200 och 300 och är sålunda mindre lämplig att användas både direkt som flygbränsle och som tillsats till den ur bensinen genom raffinering erhållna flygbensinen. Utbytet vid polymeriseringen kan troligen sättas till 70 %.

En för polymeriseringen avsedd apparatur håller nu på att iordningställas men av allt att döma torde en framställning av diisopropyleter ur propylen vara mera ändamålsenlig. Båda vägarna kommer emellertid att prövas för att få klarhet i, vilken som snabbast för till målet och vilken som ger bästa resultatet.

En förutsättning att ovanstående gasförsök skola kunna utföras är tillgång till större mängder gasol, som först kommer att finnas tillgängliga sedan gasolanläggningen överflyttats från Kinne-Kleva till Kvarntorp.

### V. Aktuella problem för kommande arbetsåret.

De problem, som närmast är aktuella för laboratoriet, är de sist till behandling upptagna ovan men kunnat icke slutförda gasförsöken samt kalium-, kalk- och gasbetong- undersökningarna. Gasförsöken kunnat icke slutföras, förrän gasolanläggningen i Kinne-Kleva uppflyttats. Tiden, intill dess denna anläggning är klar, kommer att utnyttjas till vissa förberedande undersökningar över analysmetoder, framställning av katalysatorer samt apparatekniska undersökningar. Dessa senare kommer att ske i samarbete med Försvarsväsendets Kemiska Anstalt.

För bestämning av paraffinhalten i gasen förbrännes en gas-luft- eller gas-syre-blandning i en Orsatapparat. Denna analysmetod

Oljen kommer allt framgent att vara föremål för studium, så att om möjligt en fullständig analys av densamma skall kunna erhållas, varigenom dess användbarhet och hur den bäst skall kunna förädlas fullt klart skall framgå. Extraktionsförfarandet kommer troligen att härvid få stor betydelse,

Kvarntorp, laboratoriet i december 1943.

*E. Schymanberg*

Sch/F1.  
S. 27.

R e d o g ö r e l s e

Över verksamheten vid Svenska Skifferolje Aktiebolagets laboratorium  
i Kvarntorp arbetsåret 1944.

Innehållsförteckning:

	Sid.
I Inledning .....	1
II Oljeproblem .....	1
1. Jämförande undersökning av de fyra pyrolysmetoderna och av de vid dessa erhållna oljorna .....	1
2. Raffinering .....	3
3. Smörjolja och transformatorolja .....	7
4. Hydrering av skiffer .....	8
5. Krackning .....	8
III Aska och koksporblem .....	10
1. Kali- och lerjordsframställning .....	10
a. Enligt <u>Hultman - Collenberg</u> .....	10
b. Kaliframställning enligt autoklavmetoden .....	10
c. Den basiska uppslutningsmetoden .....	11
2. Gasbetong .....	11
3. Jordbrukskalk .....	12
IV Gasproblem .....	12
1. Gasanalys .....	12
2. Anrikning .....	18
a. Anrikning på aktivt kol .....	18
b. Anrikning genom djupkyllning i <u>Linde</u> -anläggningen	20
c. Anrikning av rågas genom djupkyllning .....	21
3. Isopropylalkohol och diisopropyleter .....	24
4. Polymerbensin .....	30
5. Trietanolamin som ersättningstvättvättska för alka- zidlut .....	31
V Aktuella problem för det kommande arbetsåret .....	31

Laberatoriets verksamhet arbetsåret 1944.

I. Inledning

Under årets lopp har dels på grund av utrymmesskäl, dels på grund av de speciella gasproblemen ett särskilt gaslaboratorium uppförts. I detta inrymmer förutom den från Kinne-Kleva uppflyttade djuphyllningsanläggningen, en helvteknisk avdelning, ett laboratorieutrymme och en mekanisk verkstad, endast avsedd för laboratoriet, varigenom möjlighet numera finns att snabbt få fram speciell laboratorieapparatur samt mindre reparationer fort utförda.

De redan förra året påbörjade arbetena ha fortsatts och delvis avslutats, varjämte nya sådana såsom hydrering av skiffer, kartläggning av bensinområdet och gasproblemet i hela dess omfattning ha upptagits till behandling. Drifts- och kontrollanalyserna ha naturligtvis ökat betydligt i antal, dels beroende på verkets utbyggnad, dels på grund av att från och med juli månad förädlade produkter framställas och utlastas, vilket fordrar en noggrann kontroll. Mycket omfattande vattenanalyser, i synnerhet på avloppsvattnet, ha utförts.

Laboratoriet har varit organiserat på samma sätt som föregående år. Civilingeniör Sundén har övergått som driftsingeniör till raffinaderiet och ersatts av civilingeniör Salomonsson och civilingeniör Hellestam har under senare delen av året delvis varit knuten till driften, i det att han övertagit det värmeknäckta driftsarbetet.

Liksom i årsrapporten för 1943 kommer i korthet att beröras de undersökningar, som utförts på andra institutioner delvis i samarbete med Kvarntorpslaboratoriet.

II. Oljeproblem.

1. Jämförande undersökning av de fyra oljetyperna.

Resultaten av årets undersökningar över de fyra olika pyrolysmetoderna och av de olika oljetyperna äro i stort sett i överensstämmelse med de förra året erhållna resultaten, vilket framgår av bl.a. tabell 1, vilken återger, vad som erhålls vid pyrolys av 1 ton 6 %-ig skiffer enligt de olika färfarandena.

T a b e l l 1.

Produkt	Bergh	IM	Rockesholm	Ljungström
<u>Olja</u>				
kg	38	48	45	36
sp.vikt	0,975	0,970	0,970	0,870
<u>ASTM:</u>				
F.d. vid	80°	60°	80°	45°
5 %	140	120	150	70
10	160	135	175	90
20	190	165	215	125
30	225	190	250	155
40	265	225	285	180
50	300	260	300	210
60	-	300	-	245
70	-	-	-	270
Råbensin <170°	ca.10 vol.-%	ca.20 vol.-%	ca.10 vol.-%	ca. 35 vol.-%
Råfötogen 170-230°	" 15 " "	" 20 " "	" 15 " "	" 20 " "
S-halt (frakt.<170°)	1,3 %	1,2 %	1,0 %	0,8 %
Jodtal (frakt.<170°)	130	140	130	60
<u>Gas</u> ✓				
m³	60	38	120	42
kg svavel	14	15	25	15
kg gasbensin (frakt. 170°)	6	6	9	4
kg gasol	3,6	3,5	7,2	3,8
aska kg	730	-	-	-
Koks kg	-	820	800	-

✓ Gasanalyser se tabell 2.

T a b e l l 2.

Data:	Bergh	IM.	Rockesholm	Ljungström
H <sub>2</sub> S %	16	28	14	25
CO <sub>2</sub>	10	8	12	5
CO	1	1	1	0,5
O <sub>2</sub>	0,5	0,2	0,5	0,1
N <sub>2</sub>	35	12	25	2
H <sub>2</sub>	16	18	28	20
C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	2,5	7	3	2
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	19	26	37	46
Värmevärdet i kcal/Nm <sup>3</sup>	4800	8500	4800	9500

I förra redogörelsen angavs sammansättningen av 70 - 170°'s fraktionen vara:

	Olefiner	Aromater	Naftener	Paraffiner
Bergh	70	3	13	14
IM	72	1	9	18
Rockesholm	69	2	10	19
Ljungström	44	5	14	37

med den reservationen, att olefinhalten troligen på grund av analysmetodiken var något för hög och aromathalten något för låg. Ytterligare undersökningar ha verifierat detta antagande. Den mest sannolika sammansättningen av en 200°'s fraktion är nedanstående.

	Olefiner	Aromater	Naftener	Paraffiner
Bergh	55	15	10	20
IM	55	10	10	25
Rockesholm	55	10	10	25
Ljungström	35	10	15	40

Den exakta sammansättningen är ännu föremål för undersökning, som först kommer att föreligga färdig nästa år.

Kartläggningen av bensinen under  $200^{\circ}$ , som delvis sker i samarbete med Försvarsväsendets Kemiska Anstalt, torde även taga ett par månader i anspråk.

Mängden gasbensin (tab. 1) vid de olika processerna är ungefär densamma, som angavs förra året. Rågasmängden i  $m^3$  räknad per ton insatt skiffer var under första året vid Bergh-ugnarna omkring 105 men är numera sänkt till cirka 60, medan vid de övriga metoderna ingen nämnvärd ändring inträtt. Verkningsgraden på gasbensinanalysen har under året med lämplig tvättolja och vid låg temperatur varit cirka 90 %.

## 2. Raffinering.

De under 1943 pågående undersökningarna, att försöka fastställa de i bensinen ingående svavelföreningarnas natur, ha fortsatts, men äro ännu icke helt avslutade. Så mycket är emellertid klarlagt, att närvaren av förutom kolsavla, dimetyldisulfid, tiofen och alkylsubstituerade tiofener och fenylmerkaptan huvudsakligen är orsaken till bensinens svavelhalt.

Raffineringen, som nu företages i driftsskala enligt de direktiv, som erhölls av laboratorieforsöken, har till alla delar verifierat dessa. Tvättningen med lut utföres med 1 % 15 %-ig natronlut. Härvid avlägsnas vätesavla och en del fenoler samt de lägre merkaptanerna. Någon tvättning med utspädd svavelsyra företages ej, varför pyridinbaserna återfinnas i den raffinerade bensinen och ge denna en karakteristisk lukt. Ännu har icke förmärkts någon försämrad stabilitet, förorsakad av pyridinbasernas närvoro. I förra redogörelsen påpekades, att en viss avsvavling inträdde vid behandling med zink och saltsyra. Det är nu fastlagt, att denna avsvavling förorsakades av att de i bensinen förfintliga disulfiderna reducerades under bildning av merkaptaner, som antingen voro flyktiga eller också kunde avlägsnas genom tvättning med lut.

Som sammanfattning av hittills vunna driftserfarenheter vid raffineringen kan anföras, att för framställning av en fullt acceptabel bilbensin (20 - 30 % med kokpunkt under 100°, hartstal cirka 3 mg/100 ml, en svavelhalt i 200°'s fraktionen på cirka 0,6, färglös och fullt stabil) och fullgod motorfotogen (170 (200) - 230°) erfordras en behandling med 6 - 8 vikts-% konc. svavelsyra i 2-stegs motström med en kontakttid på 40 sekunder och under lindrig kyllning (max. temp. 35°). Vid en sådan behandling av en 230°'s fraktion erhålls en ren förlust på max. 8 % (syratjäraförlust) och en polymerisationsförlust på max. 4 % /eldningsolja/. Vid denna milda raffinering har det visat sig, att ingen nämnvärd bildning av dialkylsavelsyraestrar inträder. Man får nämligen vid destillationen ingen utveckling av svaveldioxid, trots att sumptemperaturen har hållits så hög som ända upp till 170°. Vid raffinering av kölsvavla-hållig bensin har den tvättade savelsyrabehandlade bensinen behandlats med 3 % 10 - 12 %-ig methylalkoholisk lut, varvid laboratorieförsöken helt verifierats. Vid denna behandling avlägsnas också eventuellt bildade estrar.

Tyvärr har det visat sig, att den raffinerade bensinen har en halt av merkaptaner på ungefär 0,05 - 0,10 %, vilka ge bensinen en oan- genäm lukt. Merkaptanerna kunna kvantitativt bortföras genom att behandla bensinen med natriumplumbit och svavel, varför en sådan anläggning nu projekteras och skall uppföras snarast möjligt.

Vid raffinering av Ljungströms-bensin har vid ovanstående behandling ännu lägre svavelhalter erhållits. Ett med denna bensin utfört försök att framställa flygbensin har utfallit, så att med 13 vikts-% konc. savelsyra, fördelad på färksyra i 2 steg och 1 motströmssteg, en bensin med 0,08 % svavel erhållits. Övriga data återfinnas här nedan:

Destillation enl. ASTM:

F.d. vid	35°
70°	25 %
100°	55 %
150°	95 %
Slutpkt. vid	165°
Spec.vikt	0,72
Ångtryck (38°)	0,50 kg/cm <sup>2</sup>
Svavelhalt	0,08 %
Oktanvärde	68
Tillsats av 20 % bensol	75
Tillsats av 1,5 vol.-% tetraetylly	85
Jodtal	30
Harts	1 mg/100 ml.

För att en 87-oktanig bensin skall erhållas, måste svavelhalten ligga under 0,05 %. Oktantalet på bensinen sjunker då ytterligare, men samtidigt ökar blykänsligheten. Försöket skall upprepas med något mer svavelsyra och möjligen måste beröringstiden ökas. Likaså skall naturligtvis försöket upprepas med ugnsbensin.

blir cirka 0.2 %, får bensinen ett oktantal på 72 - 74, som genom till-sats av 10 % bensol ytterligare höjes ett par enheter och med 0.6 % tetra-etyloly blir 82. Om sålunda Flygvapnet kunde förmås att använda en bensin med denna svavelhalt skulle både en B- och BC- bensin kunna framställas med mycket små förluster. B-bensinen användes i motorer, vid vilka närvare av tetraetyloly icke får förekomma. För en sådan bensin har Flygvapnet sär-skilt intresse, enär all import från Amerika av denna bensintyp för närvarande är stoppad. En svavelhalt på cirka 0.2 % torde kunna godtagas, enär en flygmotor ju sällan köres i kallt tillstånd, varför kondensations- och därmed korrosionsriskerna bli minimala.

Vad den erhållna syratjäran beträffar ha stora svårigheter förelegat att på ett ekonomiskt sätt återvinna svavelsyran. Det har visat sig, att vid separering medelst separatorer en alldeles särskilt svår bearbetbar syratjära erhålls. Denna avsette visserligen efter en tid en viss kvantitet olja, men att man för att erhålla en syra med 1 % olja måste tillsätta så mycket vatten eller vattenånga, att syrakoncentrationen blott blev cirka 30 %-ig. Tillsattes endast så mycket vatten eller ånga att syran blev cirka 50 %-ig höll denna syra 3 - 4 % olja, då vid uppkoncentrering av densamma en förhartsning inträdde, då syrans koncentration blivit 70 - 75 %-ig. För att en uppkoncentrering skall kunna äga rum utan koksavsättningar måste de organiska förurenningarna först avlägsnas genom oxidation med varma gaser eller salpetersyrebehandling eller också genom vakuumindestning vid tillräckligt låg temperatur. Med salpetersyre i överskott kan svavelsyran indunstas tills denna blir 98 - 99 %-ig. Syran, som erhålls, är svart och ger vid fullständig avdrivning en koksrest på 0,3 %. Vid tillsats av mycket små mängder kopparulfat oxideras de organiska förurenningarna, så att en klar, rödaktig syra erhålls. Även vid längre tids kokning av den koncentrerade syran oxideras de organiska förurenningarna, så att en vattenklar syra erhålls.

För att en salpetersyrebehandling skall ekonomiskt löna sig, måste salpetersyraöverskottet kunna återvinnas, varför försök gjordes i Bofors att denitrera svavelsyran i en halvstor anläggning. Härvid visade det sig, att man för att få syran salpetersyrefri, måste använda så stora ångmängder, att den salpetersyrefria svavelsyran endast blev cirka 30 %-ig. För att denitrering skall vara ekonomiskt möjlig måste svavelsyrekoncentrationen vara högre än 50 %. Vilken koncentration man skall välja får en ekonomisk kalkyl visa. Hänsyn måste tagas till ångförförbrukning, indunstningskostnader etc.

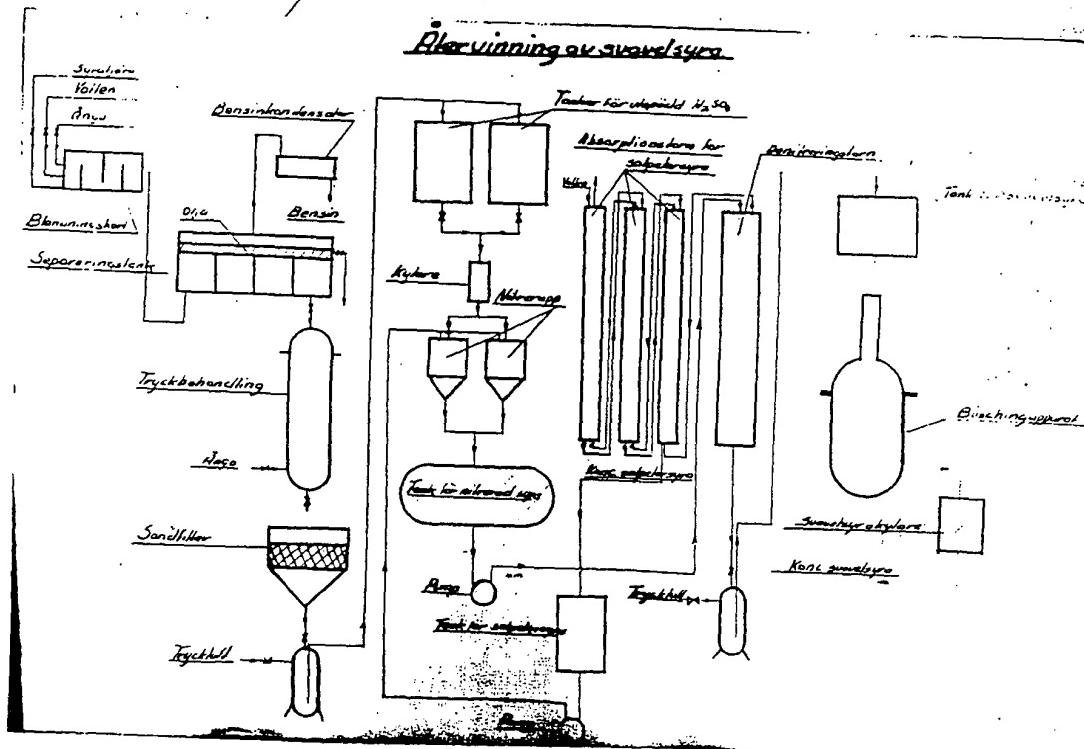
Vid vakuumindestningen kvarstanna de organiska beständsdelarna i syran. Då halten av dessa i vår syratjära är hög, torde metoden vara mindre lämplig. Materialsvårigheterna torde också bli stora.

Den process, genom vilken olja och en regenererad svavelsyre skulle kunna utvinnas, skulle omfatta följande moment och anläggningar:

- eller genom någon tryckbehandling.
- 2. Nitreringsanläggning.
- 3. Denittreringsanläggning.
- 4. Indunstningsapparatur.
- 5. Därjämte filtreringsanordningar och cisternanläggning.

Bild 1 utgöres av en principskiss över en sådan anläggning.

Bild 1.



Över huvud taget synes det tvivelaktigt, om en lönande återvinning av svavelsyra kan ske. Om icke det fär närvarende praktiserade sättet att pumpa upp syratjäran på kokstippen av någon anledning i längden skulle kunna komma i fråga kan man tänka sig bränna den i ugn utan att utnyttja värmet och låta rökgaserna gå i skorsten eller också använda de  $\text{SO}_2$ -haltiga gaserna för framställning av svavelsyra för verkets eget behov enligt kontaktmetoden. Eventuellt kan oljan i syratjäran utfällas med vatten eller ånga, den utspädda syran pumpas på tippen och oljan uppländas i eldningsoljan. Den ur syratjäran efter en viss tid avsatta oljan är mycket svavelhaltig, varför en raffinering av densamma är otänkbar. Den pumpas därför in i eldningsoljan i sådana kvantiteter, att flampunkten på denna senare icke blir för låg.

Vid flygbensinframställningen, där större mängder svavelsyra har använts, har svaveldioxidavspaltning vid destillationen förmärkt, vilken tyder på närväro av dialkylsavavelsyreestrar. För att undvika denna bildning av svaveldioxid har den i förra redogörelsen omtalade fältanläggningen byggts, men denna har hittills på grund av svårigheter med pumparna fungerat mindre tillfredsställande, varför något säkert uttalande om dess driftsduglighet ännu icke kan göras.

och Kinne-Kleva per månad kunna framställas nedanstaende produkter och mängder:

- 3000 m<sup>3</sup> bilbensin (30 % < 100°), kokpunkt < 200°
- 500 " fotogen, kokpunkt 200 - 230° och
- 4500 " eldningsolja.

Om flygbensinframställningen lyckas och blir aktuell, kan följande disposition av produkterna göras:

- 1700 m<sup>3</sup> bilbensin (20 % < 100°), kokpunkt 200°,
- 1200 " flygbensin (50 % < 100°), kokpunkt 170°,
- 500 " fotogen, kokpunkt 200 - 230° och
- 4500 " eldningsolja.

### 3. Smörjolja och transformatorolja.

Enär landets försörjning med smörjoljer hittills kunnat tillfredsställas, ha de redan förra året avbrutna undersökningarna att framställa fullgoda smörjoljer icke återupptagits. Det är blott extraktionsförsöken med furfurol, som den senare tiden upptagits till ny behandling för att få fram ett tillräckligt stort parti smörjolja, som skall provas vid Pentaverken i Skövde. I huvudsak är det till vakuumm-fraktionen 175°-260° (1 mm Hg' tryck) som huvudintresset knutits. Den hittills erhållna provkvantiteten har nedanstående data:

Sp.vikt vid 20°	0,910
$n_D^{20}$	1,502
Viskositet 20°	16,3° E
50°	3,4° E
80°	1,7° E

Viskositetskonstant:  $m_{20-50} = 4,1$ ,  $m_{50-100} = 3,9$

Felhöjd	2,46
Svavelhalt	0,33 %
Slightal	1
Jodtal	20

En smörjolja av ovanstående kvalitet bör vara användbar som motorsmörjolja åtminstone efter tillsats av t.ex. mobil-oil. Utbytet räknat på raffinatet torde ligga omkring 30 %. Vad transformatoroljan beträffar hava försöken vid AB Separator-Nobels laboratorium fullföljts och i det närmaste avslutats. Resultaten hava varit fullt tillfredsställande, varför AB Separator Nobel för närvarande projekterar en anläggning med en kapacitet på 12000 t/år ingående råolja med en kokpunkt < 230°. Ett utbyte på cirka 2800 t transformatorolja beräknas erhållas.

Vid Oljeraffinaderiet i Nynäshamn har på laboratoriet också framställts en fullt acceptabel transformatorolja med svaveldioxid som extraktionsmedel. På basis av de erhållna resultaten pågå just försök att i full driftsskala ur 1200 m<sup>3</sup> Ljungströms-olja framställa tillräckliga kvantiteter för praktiska prov.

direkt positiva resultat.

#### 4. Hydrering av skiffer.

Vid hydrering av skiffer har det visat sig, att vid hydreringstemperaturer på  $450 - 500^{\circ}$  erfordras mycket höga tryck för att ett högt utbyte och en tillfredsställande hydrering skall erhållas. Vid arbetstemperaturer under  $450^{\circ}$  kan ett tillfredsställande resultat erhållas vid tryck under 50 atm. De första hydreringsförsöken ha utförts vid Oljeraffinaderiet i Nynäshamn men ha senare fortsatts i Kvarntorp. De ha utförts i en 4-liters roterande autoklav med gasuppvärming. Cirka 500 g skiffer (1 mm eller i styckestorlek 2 - 8 mm) har använts. Luften i autoklaven utspolas med vätgas, varefter den fylles med vätgas till önskat tryck och upphettas på 3 timmar till önskad temperatur samt hållas där en viss tid. Försökets förflopp följes genom att avlägga temperaturer och tryck. Efter avslutad hydrering får autoklaven delvis svalna, varefter oljan drives av. Efter fullständig avsvalning extraheras skiftern i en Soxhlet-apparat med bensol, som avdrives till  $110^{\circ}$ .

Som sammanfattning av hittills utförda försök, som fortfarande pågår, kan anföras, att med en 5 - 6 %-ig skiffer hava erhållits utbyten på över 15 %. De bästa betingelserna ha varit en arbetstemperatur på  $400^{\circ}$ , ett begynnelsetryck på 20 atm. och en arbetstid på 3 tim. Med ett begynnelsetryck på 10 atm. men för övrigt lika betingelser erhållas utbyten på inemot 14 %. Den erhållna oljan är ganska viskös och av mera mättad karaktär och har lägre svavelhalt än den olja, som erhälles vid den normala pyrolysen. Den erhållna oljan håller cirka 25 % under  $230^{\circ}$  men ger också ganska mycket sprött beck (cirka 50 %). För att undvika beckbildningen och möjligen också få ett högre bensinutbyte skola försök utföras med cirkulerande vätgas i autoklaven, som just är ombyggd för detta ändamål.

#### 5. Krackning.

Med hänsyn till sprängämnesfrågans läge är det nödvändigt att utnyttja alla möjligheter att framställa toluol ur bl.a. skifferolja och skiffergas. Den lättare oljan, alltså i bensinområdet  $65 - 200^{\circ}$ , skulle katalytiskt kunna aromatiseras, varigenom toluol skulle bildas. Den tyngre oljan skulle kunna krackas under aromatiserande betingelser enligt Sarmiza-förfarandet, medan gasen efter anrikning på kolväxten skulle kunna pyrolyseras under aromatiseringsbetingelser. Det senare förfarandet skall, så snart gasol i större mängder blir tillgänglig, undersökas i Kvarntorp. Den katalytiska aromatiseringen skall av FKA undersökas på fraktioner, som raffinerats och avsvavlats i Kvarntorp. Samtidigt skall undersökas om man genom direkt fraktionerad destillation av den raffinerade bensinen skall kunna få fram toluol. För att lösa dessa frågor i deras helhet skall bensinen inom kokpunktsområdet till  $200^{\circ}$  kartläggas och skifferbensinens olika beståndsdelar om möjligt isoleras.

Den aromatiserade krackningen av tungolja anförtrodde för att vinna tid Oljeraffinaderiet i Nynäshamn. Försöken gingo i första

hand ut på att studera möjligheten att i analogi med Sarmiza-förfarandet, kracka upp oljan till lätta olefinkolväten. Det visade sig emellertid, att vid krackningen av en 250°'s fraktion mycket hårdare krackningsbetingelser varo nödvändiga och ändå erhölls blott ett utbyte av max. 17 % bensin, innehållande bensol, toluol och ev. styrbensol till ett utbyte av 6,3 vol.-% räknat på utgångsfractionen, som utgör 20 vol-% av tungoljan. Dessa aromater ha troligen erhållits genom direkt nedkrackning av tunga bensolkolväten i utgångseljan. Gasutbytet blev lågt och gasens olefinhalt var blott cirka 30 vol.-%. Vid högre fractioner blev utbytet ännu sämre. Vid en så hög krackningstemperatur som 350° har utbytet ökat med 2 %, samtidigt med att gasmängden ökar kraftigt, men gasen blir samtidigt magrare med större vätgashalt och mindre halt av propylen och butener.

Man kan alltså som slutresultat anföra, att skiffertungolja är mycket svårkrackad, beroende på hög halt av aromater och olefiner, varför det knappast föreligger någon utsikt att på denna väg komma fram till någon större produktion av toluol.

### III. Aska- och koksproblem.

#### 1. Kali- och lerjordsframställning.

##### a. Enligt Hultman - Collenberg.

Kompletterande laboratorieundersökningar hava under året utförts vid Reymersholms Gamla Industriaktiebolags laboratorium, Helsingborg, varvid framgått att med 70 - 75 g 100 %-ig svavelsyra per 100 g slag i form av 30 eller 40 %-ig syra vid 70 eller 100° erhålls en utlösning av cirka 90 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och 80 %  $\text{K}_2\text{O}$ . Filtratet kommer under dessa betingelser att hålla cirka 100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och 20 g  $\text{K}_2\text{O}$  jämte cirka 7 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  per liter. Denna relativt höga järnhalt tycks dock icke medföra, att den färdiga aluminiumprodukten kommer att hålla järn i för hög koncentration, detta trots att moderlut och tvättvatten köres runt, varvid naturligtvis förhållandet mellan Fe- och  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -koncentrationerna i den lösning, som går till kristallisation, ständigt ökar. Dessa laboratorieförsök ha varit så uppmunrande, att resten av Gullspångs-slaggen (ca. 7 ton) nedsänts till Helsingborg, för att bearbetas i en därstädes uppförd halvstor anläggning. Ett första försök i denna gav till resultat att 95 % av aluminiumen och närmare 90 % av kalit utvanns.

##### b. Kaliframställning enligt autoklavmetoden.

I den på anslag från Industrikommissionens kaliforsknings-kommitté uppförda halvstora försöksanläggningen har en serie försök utförts. Utgångsmaterialet erhölls genom sintring av sålldad blandning av 35 % skifferkoks och 65 % orsten i sintringspannor av olika storlekar vid Landsvärvet i Landskrona. Vid sintringen tillsattes något vatten och tändningen skedde med träkolstybb, hyvelspän eller träull. Totala halten  $\text{K}_2\text{O}$  i sintergodset har varierat mellan 1,8 och 2,7 %. Sintergodset har nedmalts i en Kentkvær vid Superfosfat-fabriken i Limhamn och sänts i kraftiga säckar till Kvartorp.

Efter tillsats av varierande mängder vatten till sintermjölet göts den utrörda massan i formar och autoklaverades under 6 timmar vid 20 - 22 atö mättad vattenånga. Beroende på vattentillsatsen blev den autoklaverade produkten mer eller mindre tunnflytande. Vid vattentillsatsen upp till 75 % var autoklavgodset mycket hårt. Genom autoklaveringen blir 80 - 90 % av kalit i sintermjölet utlakbart.

Autoklavgodset maldes i en särskiblandare och lades med 70 - 80°-igt vatten, filtrerades på nutsch och tvättades med 70°-igt vatten. Det visade sig emellertid vara ytterst svårt att tvätta ut kalit ur filterkakan. Filteringshastigheten var dessutom mycket låg. De erhållna lösningarna, som skulle gå till indunstning, varo cirka 1-litiga med avseende på  $\text{K}_2\text{O}$ -halten. För att få mera koncentrerade lösningar har i stället för vatten moderlut från uttvätningen satts till sintermjölet, men vid de hittills utförda försöken ha icke mera kali kunnat utvinnas än vid blott vattentillsats. Likaså har autoklavgodset utrörts med kalihaltiga lösningar i stället för med vatten, men kaliutbytet har därvid minskat. Denna fråga är ju av stor betydelse med tan-

ke på indunstningakostnaderna. Försöken ha nu återförts till laboratoriet för att utröna vilka möjligheter som förefinnas att öka filtreringshastigheten. Autoklaveringstiden skall ökas, vattentillsatsen till sintermjölet minskas för att om möjligt minska  $\text{SiO}_2$ -gelnbildning och autoklavgodset upphettas före lakningen. Det har konstaterats att åtminstone det senare har mycket stor betydelse. Filtrerhastigheten har ökat från 400 till över 1000 liter/ $\text{m}^2\text{h}$ . När dessa filtreringsförsök slutförts, skola undersökningarna beträffande möjligheten att återföra kalihaltiga returlösningar till sintermjölet och till autoklavgodset återupptagas och indunstningen underkastas prövning. Det hittills erhållna saltet har bestått till hälften av kaliumsulfat och till hälften av kaliumtiosulfat och kanhända en del polytionat. Genom  $\text{CO}_2$ -tillsats vid autoklaveringen skulle man kanhända kunna få kalit delvis i form av karbonat.

#### c. Den basiska uppslutningsmetoden.

Den basiska uppslutningsmetoden har icke ytterligare bearbetats, beroende på att gasbetongförsöken och autoklavmetoden har tagit all tid och personal i anspråk. Den är emellertid laboratoriemässigt klar och skall så snart ske kan överföras i halvstor skala. I förra redogörelsen antogs, att vid denna metod vanadin och molybden överfördes i vanadat och molybdat. Dessa måste då återfinnas i laklösningen. En spektralanalytisk undersökning av laklösning och lakrest utvisar, att 61 % av askans vanadinhalt erhålls i utlakbar form.

Skifferns radium överföres vid uppslutningen troligen i karbonat, som ur lakresten skulle kunna utlösas med saltsyra. Det har också visat sig, att cirka 20 % av askans radiummängd (0,05 mg/ton) blir utlaktbart. Den i askan totala radiumhalten motsvarar 150 g U/ton.

#### 2. Gasbetong.

I förra redogörelsen omnämndes några förberedande försök att ur bränd kalk och koks erhållet material framställa gasbetong. Dessa utföllo i stort sett negativa. I stället har försök gjorts att av sintergods (koks, orsten och aska) få fram ett material lämpligt för framställning av gasbetong. Dessa försök ha varit ganska uppmuntrande, i det att vid en volymvikt av 0,6 - 0,7 erhållits en hållfasthet på något över 50 kg. Till detta resultat kommer man också laboratoriemässigt med Yxhults eget material. Undersökningen drives nu i samarbete med Yxhults Gasbetongfabrik, med vilken ett kontraktaförslag på 20 år föreligger dels om gemensamma arbeten att ur ovanstående råvara framställa högvärdig gasbetong dels, om detta utfallit positivt, om fortsatt samarbete vid uppförande av en ny fabrik på 500  $\text{m}^3$  Ytäng per dygn. I detta fall skulle Kvarntorpsverket leverera förutom det för autoklavering lämpliga sintermaterialet, erhållet genom sintring av koks, aska och orsten, dessutom ånga till självkostnadspris.

Frågan om anläggning av gaseldade schaktugnar för kalkbränning har icke förts mycket längre under årets lopp. Offerter äro begärda och delvis inkomna, varjämte en marknadsundersökning är begärd och påbörjad. Ur värmebalanssynpunkt synes det dock som om överskottet av gas för schaktugnarna blir i knappaste laget, varför ur denna synpunkt Kinne-Kleva vore en lämpligare plats för bränning av kalk. Orstenen är därstådes dessutom av högre kvalitet än i Kvarntorp.

#### IV Gasproblem.

Totalt produceras per dygn i medeltal  $285.000 \text{ m}^3$  rågas, som fördelar sig på följande sätt:

<u>Bergh</u>	$105.000 \text{ m}^3$
<u>I.M.</u>	$45.000 \text{ "}$
<u>Rockesholm</u>	$60.000 \text{ "}$
<u>Ljungström</u>	$75.000 \text{ "}$

Genom att i synnerhet gasmängden från Bergh-ugnarna minskats betydligt, har blandgasens kvalitet ökat högst avsevärt. Dess värmevärde ligger omkring  $6000 \text{ kcal/Nm}^3$ , beroende mest på att kväve- och kolsyrehalterna ha minskat, medan väte- och kolvätehalterna ökat. Det har tyvärr visat sig, att vid uttvätningen av gasbensin en del kolväteförluster i synnerhet av olefiner göras, så att olefinhalten på rengasen efter gasbensinanläggningen blott är cirka 3,5 % medan paraffinhalten är 25-30 %.

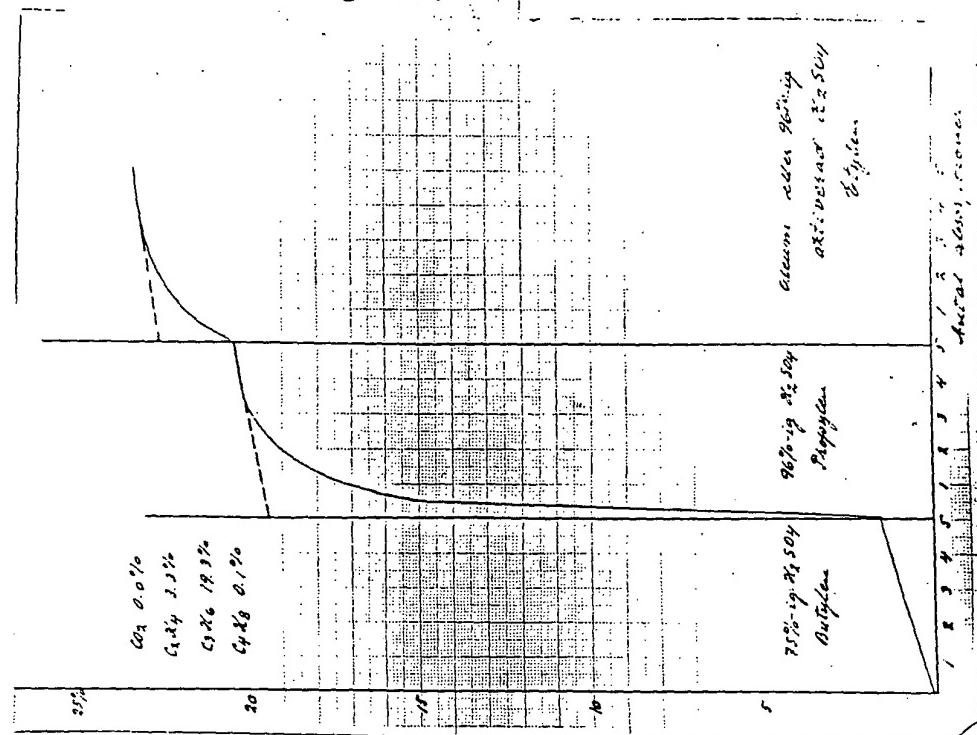
#### 1. Gasanalys.

Vid en vanlig gasanalys enligt Orsat, kan blott summan av olefiner bestämmas, som dessutom troligen blir för hög. Förbränningen av kolväten är svår att utföra, enär det under stundom inträffar, att demnske under krackning till kol, som är besvärligt att avlägsna från katalysatorröret. Dessutom kan resultatet icke räknas som metan, etan etc, utan man måste nöja sig med att angiva kolataget, som angiver det genomsnittliga antalet kolatomer pr molekyl i paraffinblandningen,

I stället för att bestämma olefinerna med oleum enligt Orsat, har svavelsyra av olika koncentrationer använts<sup>1)</sup>. Gasen får bubble igenom varje syra 5 à 6 gånger med avläsning av kontraktionen mellan varje gång. Värdena inprickas i ett diagram och kurvans rätliniga del utdrages till ordinaten vid 0-absorptionen. Detta värde anger mängden av den olefin, som främst absorberas i syran av den ifrågavarande koncentrationen. Som absorptionslösningar ha använts 75 %-ig, 96 %-ig och med  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  aktiverad 96 %-ig svavelsyra. Härvid absorberas i tur och ordning butylen, propylen, etylen. I stället för aktiverad 96 %-ig syra kan oleum användas, men i förra fallet erhålls en mycket flackare kurva, varför resultatet blir säkrare. Ett exempel på en Schuftan-analys återfinnes i diagram 1.

1) P. Schuftan Gasanalyse in der Technik (1931) sid. 41. P. Schuftan Über schwere Kohlenwasserstoffe und andere Bestandteile der Koksofengases, Von den Kohlen und Mineralölen 1928.

Diagram 1.



Schufstan-kurvor måste alltid granskas kritiskt, så att verkligen rätliniga sådana erhållas. Det gäller alltså att välja rätta syra-koncentrationen, så att man icke får konkava kurver, som icke kunna extrapoleras. Vätet bestämmes genom förbränning över kopparexid och kalvätena genom förbränning <sup>med</sup> ~~av~~ syrgas i en Kaleta-pipett, då koltalet kan beräknas. Denna metod tycks ge mer reproducerbara värden än förbränning i ugn över Pd-asbest. Olefinhalten i rengasen efter gasbensinanläggningen utgör 3 - 4 %, medan halten paraffiner är 20 - 25 %. Någon säker metod att bestämma de olika paraffinerna  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , och  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  i denna finnes knappast.

Här skall blott antydas vilka vägar, som angivs i litteraturen samt den metod enligt vilken laboratoriet kommer att arbeta.

Den mest invändningsfria men också den mest komplicerade metoden är en s.k. Podbielniak-destillation vid mycket låg temperatur.

I Kinne-Kleva totalkondenserade S. Bergh gasen och avkokade successivt vid olika temperaturer olika fraktioner, på vilka kol och väte bestämdes. Han antog, att binära blandningar förelågo och beräknade på så sätt sammansättningen. På grund av mycket ofullständig fraktionering är hans analysresultat ganska osäkra.

Denna metod modifierades i fjol sommar av ett par praktikanter, numera ingenjörerna Salomonsson och Blomquist på så sätt, att gasen utspädde med luft vid arbetet enligt Bergh och dessutom gjordes olefinanalys enligt Schufstan. Antager man att de fraktioner, som icke hålla etylen, propylen och butylen även är fria från resp. etan, propan och butan samt att från och med en viss fraktion förhållandet metan: luft, efter nästa fraktion dessutom etan: luft etc. är konstant kan, om icke fraktioneringen är alltför dålig, en ganska säker gasanalys erhållas.

Metoder, som bygga på gasers olika löslighet, eller på rent fysikaliska metoder, såsom t.ex. fraktionerad diffusion, äro knappast möjliga med tanke på skifffergasens många komponenter.

Metoder, som med hjälp av adsorption eller desorption uppde-la gasen i flera fraktioner, borde däremot vara användbara. Desorption bör vara bättre, enär denna sker mera selektivt än adsorption. Vid kom-bination med en mätmetod av något slag, skulle man kunna få en mycket god annlysmetod. Det är särskilt en av Henjes<sup>2)</sup> angiven metod, som undersökte,

Henjes s<sup>e</sup>p parat är så konstruerad, att vid desorption, som sker vid atm. tryck genom uppvärming, de adsorberade gaserna måste stryka genom i samma riktning, som gasen gick vid adsorptionen, som sker vid -50°, och vidare så att den del, där gasen lämnar kolet vid desorptionen är kallast, varigenom följande vinnes. I den varma delen av röret frigö-ras gaserna selektivt och drivas mot den kallare. Här komma de gaser, som ha störst "affinitet" att driva ut de med lägre och taga deras plats på kolet. En verklig filtrering eller fraktionering inträder, så att i tur och ordning gaser med allt större affinitet till kolet kommer att drivas ut, allteftersom kolet blir mättat och varmara. De avdrivna gaserna få passera en apparat för mätning av värmelämningsförmågan  $\lambda$ , varigenom ett diagram med gasmängden som funktion av  $\lambda$  kan erhållas.

I stället för att mäta värmelämningsförmågan  $\lambda$  kan man mäta brytningsindex på interferometrisk väg. Därvid är det emellertid icke lämpligt att endast suga in gas i kolröret och sedan desorbera och leda desorptionsgaserna genom interferometern, ty på grund av dennas stora volym åtgå stora mängder gas. I stället arbetar man med anrikning på föl-jande sätt<sup>3)</sup>. Gasen ledes genom en strömningssättare och därefter till interferometern. Denna visar då gasens totala brytningstal. I ett visst ögonblick inkopplas kolröret och under hela försöket genomblåses gasen. Interferometerns utslag avläses, och tiden ickttages. Först adsorberas alla kolväten utom metan och interferometern ger ett konstant utslag, som anger brytningsindex för de inräta gaserna inklusive metan. Plötsligt är emellertid kolet mättat med avseende på etylen-eten, då dessa börja avgivas. Jämvikt inträder, när lika mycket etan-etylén bortföres, som tillföres genom ursprungsgasen. Då visar interferometern ånyo ett konstant värde, som nu betyder brytningstalet för inreta + etan + etylen. Några konstantvärde anger brytningstalet för inreta + C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub> etc. Resultatet angivs som en kurva över utslaget som funktion av tiden. På grund av att selektiviteten är dålig vid rumstemperatur, utfördes i en elektrisk ugn försök vid förhöjd temperatur.

Under antagande att blandningsregeln gäller för brytningsin-dex och att de enskilda komponenternas brytningsindex äro bekanta kan gasens sammansättning beräknas. Denne metod har undersökts av Kvarntorps-laboratoriet på FKA i Ulriksdal.

2) Henjes: Oel und Kohle 14, 1079 (1938).

3) Roth, Ohme och Nickisch, Oel und Kohle 38, 1133 (1942).

### Interferometern

punkten bestämdes med kolsyra. Enär ingen jämförelsegas av sådant brytningsindex finns tillgå, ett icke interferometers mätområden överskredes, utspädde gasolen med kväve och som jämförelsegas användes kolsyra. Vid skiffergasen direkt användes kväve som jämförelsegas.

Som resultat av interferometerförsöken kan följande anföras. Interferometers mätområde är mycket begränsat och den torde icke lämpa sig för våra analysarbeten, som omfatta gaser av vitt skilda sammansättningar. För varje gas måste man prova sig fram till antingen en lämplig blandning med t.ex. kväve eller en jämförelsegas av lagom brytningstal, så att man kommer inom apparatens mätområde. De provade Jungner-kolen och tyska kolen utom Silicarbon äro likvärdiga. Den senare kolsorten har avsevärt sämre upptagningsförmåga än de övriga. Skiffergasens halt av kolväten kan blott angivas approximativt, enär interferometers mätområde överskreds. Värdena på gasol och kondensat äro sämre, enär kurvorna äro mycket svåra att tyda.

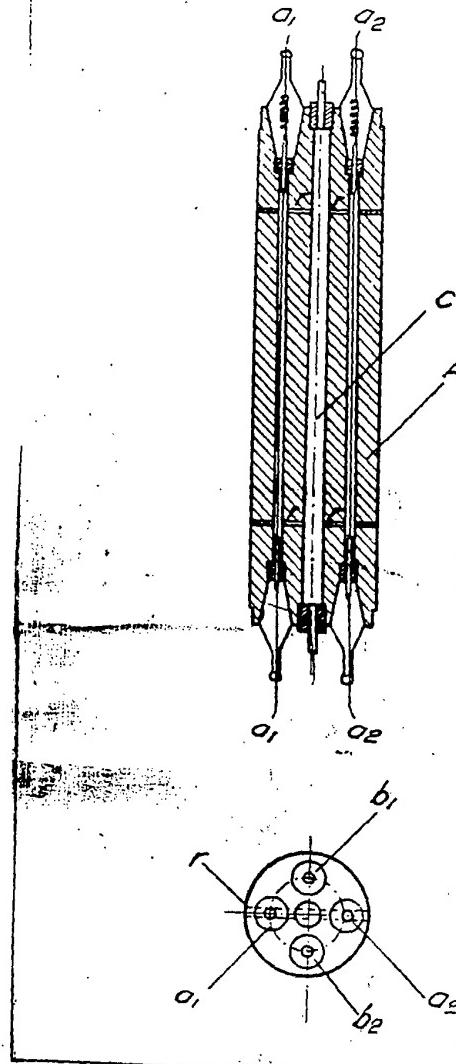
Den enda metod, som visat sig generellt användbar vid fullständig analys av i gasen förhandenvarande paraffiner, är den fysikaliska metod, som bygger på bestämning av värmelödningsförhågan. Den härfor byggda apparaturen är beskriven i litteraturen<sup>4)</sup>. Dock är den något modifierad på härvarande laboratorium, så att den bättre passar våra förhållanden.

Apparaten utgöres av en i en Wheatstones bryggenordning inkopplad mätcell (fig. 1). Denna består av ett mässingsblock A med 4 st. 2 mm genomgående kanaler,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  och  $b_2$ . I var och en av dessa är inspänt en Pt-tråd. Trådens infästningar äro elektriskt isolerade från blocket samt gastäta. Hålen  $a_1$  och  $a_2$  äro medelst de radiclla kanalerna r förknade med centrumkanalen C. Vid analysens utförande är det meningen, att analysgasen skall blåsas genom centrumkanalen och blott genom diffusion komma i kontakt med mättrådarna, varigenom fel genom konvektion förhindras. De två andra kanalerna  $b_1$  och  $b_2$  äro förbundna med till- och avloppsrör för jämförelsegasen. För att få skarpa omslag ha i stället jämförelsegasen kopplats till diffusionskanalen och analysgasen direkt på trådarna. Det hela är väl isolerat för att hindra konvektionsströmmar.

Försöket tillgår så, att ett med aktivt kol fyllt järneller glasrör med vidmälta kapillärer vid -50° får adsorbera en uppmätt mängd analysgas, ur vilken genom nedkylning bensinen utkondenseras. Desorptionen utföres på så sätt, att Dewar-kärlet med köldbadet sänkes långsamt samtidigt med en med Dewar-kärlet förbunden elektrisk ugn kontinuerligt föres över kolröret. Detta sker med en sådan hastighet, att den per tidsenhet desorberade gasmängden i möjligaste mån hålls konstant. Ugnens temperatur var maximalt 325°. Till kolröret är mätoellen ansluten jämte ett uppsamlingsskärl för desorptionsgasen. Med tätta intervall avläses utslaget på galvanometern i bryggkopplingen och mängden desorberad gas.

4). P.A. Steckel, P.A. Piestermon, Fabrikslab. 6,462 (1937).

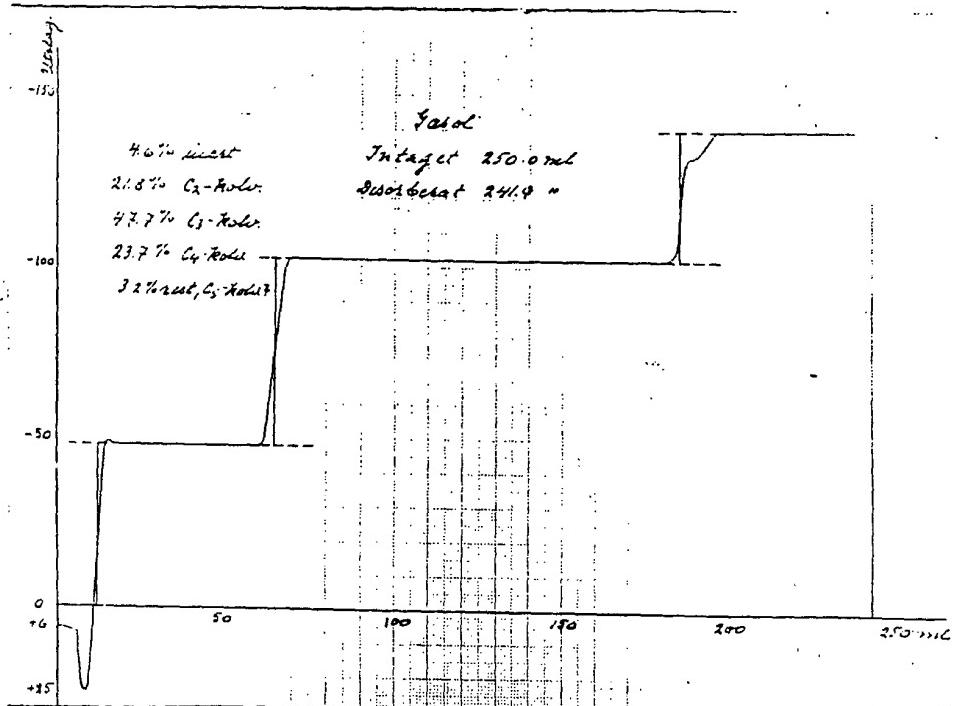
Figur 1.



Om värmelämningsförmågan för den undersökta gasen och jämförelsegasen är  $\lambda$  resp.  $\lambda_0$  och  $Vg$  är galvanometerutslaget, blir om  $k$  är en apparatkonstant  $Vg = k \times (\lambda - \lambda_0)$ .

Som jämförelsegas användes luft och  $k$  kan bestämmas t.ex. med metan som referensgas. Det är emellertid icke nödvändigt att räkna ut  $\lambda$ , utan om i ett diagram som abseissa avsättes ml desorberad gas och som ordinata galvanometerutslaget, så angiva de horisontella delarna av kurvan i ordning  $C_2$ ,  $C_3$ - och  $C_4$ -kolvätena. Om dessa siffror kombineras med olefinbestämning enligt Schuftan, erhåller man de olika kolvätmängderna.

Om den till undersökning föreliggande gasen är fattig på kolväten, måste en anrikning av dessa först äga rum på kolat till full mättnad, varefter desorptionen sker på vanligt sätt. Som exempel på ett diagram anföres analys av en gasolprodukt (diagram 2).



Det först erhållna utslaget på + 6, som angiver  $N_2 + O_2 +$  (ov. CO), ökar till + 7, varefter erhålls ett hastigt utslag på + 25, som angiver metan. Kurvan stiger därefter brant till -47,5, vilket enligt andra försök måste motsvara C<sub>2</sub>. Den lilla knycken på kurvan kan möjligen tolkas som etylen. Nästa horisontella kurvdel (utslag -102) angiver C<sub>3</sub>-kolvätena. Vid nästa omslag erhålls åter en egen-  
mälig knyck vid -132. Möjligt är det i-bután jämte eventuellt i-butén, som förorsakar denna. Samma knyck har upprepade gånger erhållits vid andra gasanalyser. Som C<sub>4</sub>-omslag räknas dock -140. Kurvan går ické helt fram till 100 % desorberad gas. Resten utgöres troligen av pentan, vilket dessutom stödes av att efter desorptionen flytande produkter förfinnas på rörrets botten. Av värde hade naturligtvis varit, om man hade kunnat få en antydan till utslag över butanvärdet, vilket i så fall hade angivit pentan och hela den felande mängden hade kunnat räknas som C<sub>5</sub> + högre.

Som sammanfattnings kan anföras, att den utarbetade metoden för närvarande är begränsad till kolväten lägre än C<sub>5</sub>, men objekt fullt användbar.

## 2. Anrikning.

För att kunna utnyttja de i gasen förhändenvarande kolvätena, måste som i förra redogörelsen meddelades, en anrikning av dem samma ske.

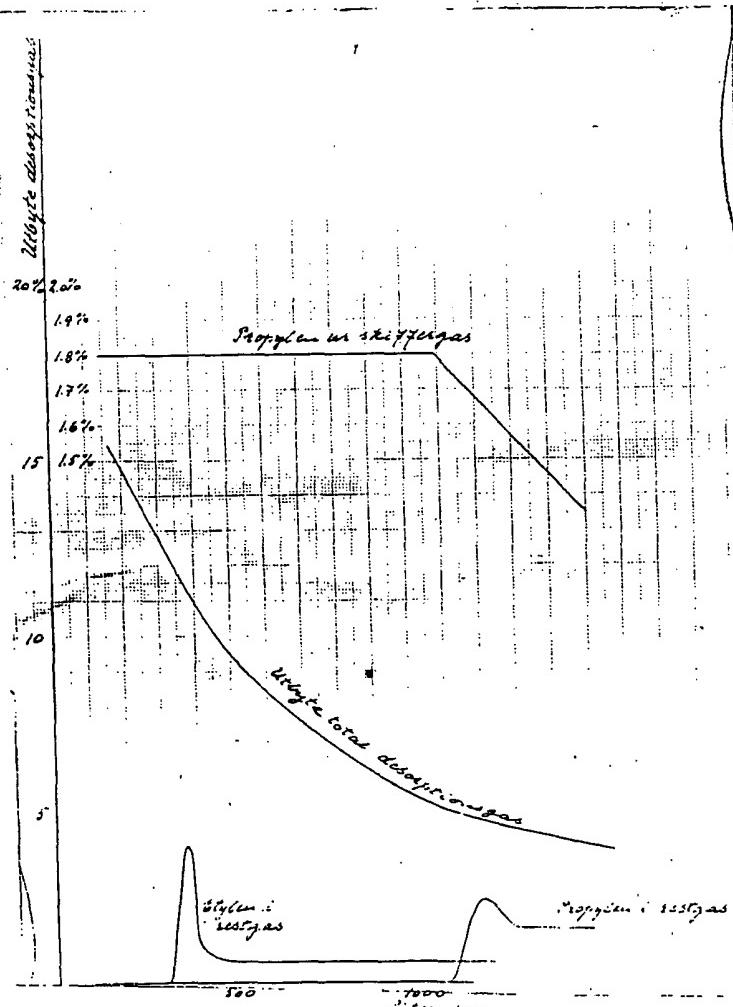
### a. Anrikning på aktivt kol.

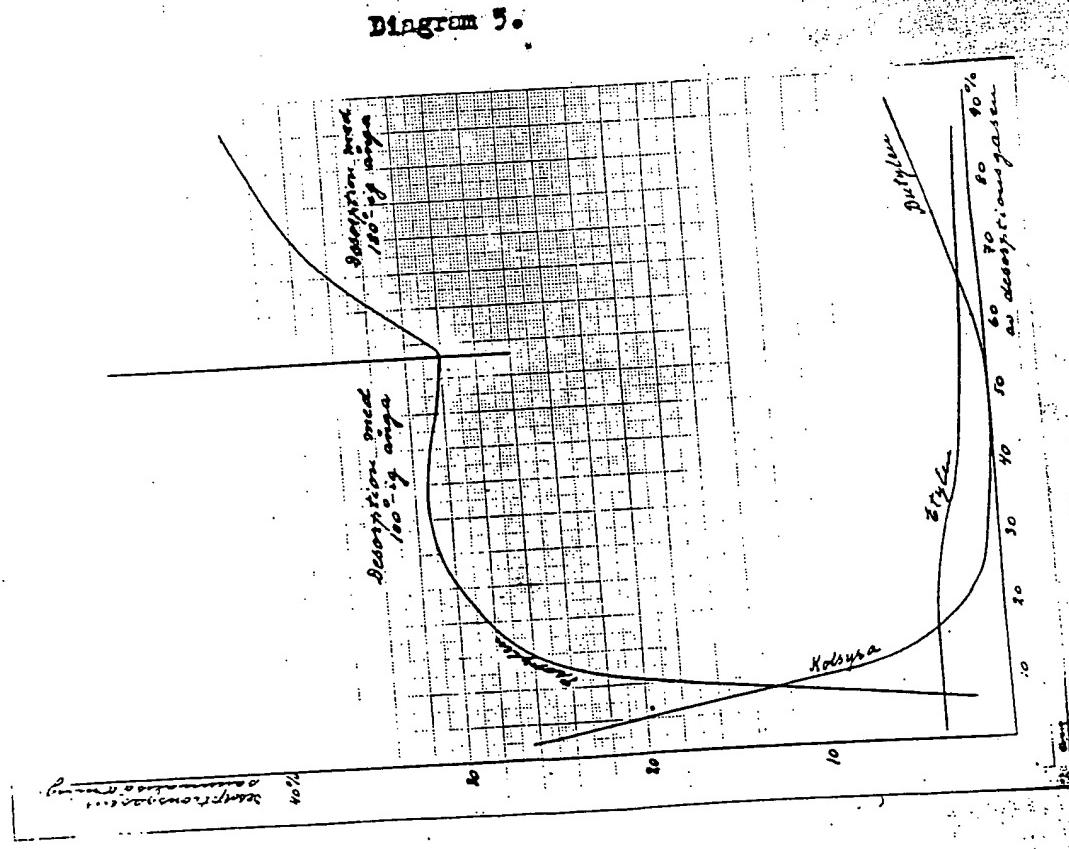
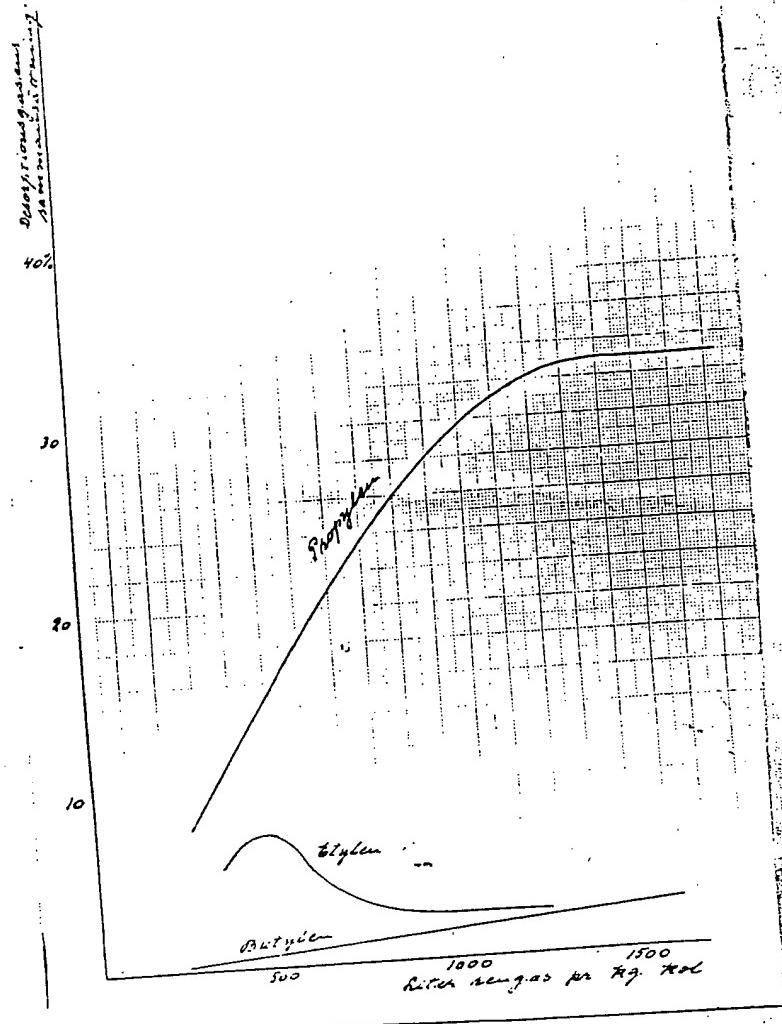
I förra års redogörelsen antyddes vissa försök att anrika kolvätena medelst aktivt kol. Denna undersökning är nu avslutad.

En jämförande undersökning mellan Jungner-kol, (F30K, F140 och ett pulverkol), några tyska kolsorter (Carbotex L och Carbotex K) samt Silicarbon utvisar, att det egentligen blott är det senare kolet, som förhåller sig avvikande, i det att adsorptionsförmågan för detta är mindre, men att man med detta kan erhålla en gas med högre halt av propylen. Desorption av kolet har skett med 100°- och 180°-ig vattenånga.

Diagram 3 utvisar, att om en kolsyrefri skiffergas med en halt av 1,8 % propylen fir adsorberas på 1 kg kol, kan detta uppladdas med  $1,1 \text{ m}^3$ , innan den avgående rostgasen blir propylenhaltig, medan etylen redan slår igonom vid en uppladdning av 300 - 400 liter per kg. kol. Desorptionsgasens sammansättning vid varierande uppladdning framgår av diagram 4. Om gasen är kolsyrehaltig kan, genom att en första fraktion upptages och köres i retur en kolsyrefri gasol med 30 - 35 % propylen erhållas. Diagram 5 visar desorptionsgasens sammansättning vid olika desorptionsgrader.

Diagram 3.





Beträffande förgiftningsrisken är litteraturuppgifterna mycket varierande. Av laboratorieundersökningarna i Kvarnorp framgår, att kolets förgiftning av kolsavla eller svavelvätet är mycket obetydlig, om luft icke finnes närvarande. En förgiftning av kollet inträder först efter en ganska lång tid. Denna förorsakas blott till en ringa del av svavel eller svavelföreningar utan fastmora av kolväten, som icke kunna drivas av med vattenånga beroende på deras mycket starkt omättade koraktär. Harts bildas, som delvis täcker kollets yta.

Vid adsorption av skifffergas på aktivt kol har vid desorptionen erhållits en olja med hög svavelhalt (ca. 16 %) och högt jödtal (ca. 300). Samma olja har isolerats ur det kondensat, som alltid bildas i gastuber med till 150 atm. komprimerad skifffergas. Denna olja har visat sig vara en blandning av kolväten och dimetyldisulfid. Oljan ger nömligen vid reduktion metylmerkaptan, som har isolerats som kvicksilvermerkaptid. I rengasen efter svavelverket har kolsavla och litet svavelvätet påvisats, men den totalt bestämda svavelmängden har alltid varit högre än den mängd, som motsvarar svavlet i dessa båda föreningar. Förklaringen är alltså, att förutom kolsavla och svavelvätet håller rengasen också metylmerkaptan, som mycket lätt oxideras till dimetyldisulfid. I kondensatet i gastuberna finns ytterligare någon svavelförening, som troligen är dimetyltrisulfid, vars isolering och identifiering pågår. Merkaptanhalten i gasen är ännu icke kvantitativt bestämd.

b. Anrikning genom djupkyllning i Linde-anläggningen.

En del förförsök i den från Kinne-Kleva uppflyttade Linde-djupkyllningsanläggningen ha utförts. Kapaciteten är  $20 - 30 \text{ m}^3$  rengas per timma. Denna komprimeras i en kompressor till cirka 8 atm., varvia temperaturn stiger till  $60 - 80^\circ$ . I ett tvättorn uttvättas kolsyran med natronlut, varefter restgasen fortfarande vid 8 atm's tryck nedkyles i en vattenkylare till en temperatur av  $18 - 20^\circ$  och ledes därefter genom två i serie kopplade värmeväxlare av vilka antingen den ena eller den andra nedkyles med den  $-100^\circ$ -iga kalla restgasen från Linde-anläggningen. Så snart den med restgas kylda värmeväxlaren börjar sätta igen sig med is, kopplas i stället restgasen över på den andra, medan den igensatta värmeväxlaren upptinas av den  $20^\circ$ -iga skifffergasen. I värmeväxlarna utfällt vatten och bensin uppsamlas, medan den  $-20^\circ$ -iga gasen vid ett tryck av  $6,5 - 8 \text{ atm}$ . ledes till Linde-apparaten och nedkyles med kall metangas. Denna, som erhålls från tuber, ledes via en natronluttvätt till en gasklocka med  $1 - 2 \text{ atm}$ . tryck, varefter den komprimeras i tre steg till 150 atm. tryck och efter passage av en oljeavskiljare och ett filter expanderas i Linde-apparaten. Metanet lämnar apparaten vid  $20^\circ$  och återgår till gasklockan.

Kondensatet, som kan uppmäts, uttages flytande vid  $-110^\circ$  eller också "gasformigt" vid en temperatur av  $10 - 15^\circ$ . Mängden gasol i rengasen utgör cirka  $100 \text{ g per m}^3$ .

Denna gasol håller alltid lite  $\text{C}_2$ -kolväten, som måste avlägsnas genom rektifiering, även om gasolen blott skall användas som bilbränsle, enär eljest trycket i tuberna blir för högt. I den händelse att gasolen skall användas som råvara för framställning av bensin eller tekniska produkter, måste den uppdelas i sina  $\text{C}_2$ -,  $\text{C}_3$ - och  $\text{C}_4$ -fraktioner.

För att möjliggöra detta har en destillationsanläggning bestående av tre stycken ånguppvärmda tryckkolonner med tillhörande kylanläggning byggts med en kapacitet, som motsvarar Linde-anläggningens kapacitet. Vid en första provdrift har den kompletta anläggningen fungerat tillfredsställande.

c. Anrikning av rågas genom djupkyllning.

I förra rapporten redogjordes för möjligheten att genom djupkyllning under tryck separera rågas å ena sidan i svavelväte-kolväte-fraktioner, å andra sidan i en rostgas, som höll 1 - 2 % svavelväte. Man kunde avskilja 85 - 95 % av rågasens svavelväte. Ökades trycket över 25 atm. erhölls i stort sett i detta avseende ingen förbättring. Stora apparatekniska svårigheter ha förelegat samtidigt med att nya analysmetoder av kolväteblandningar ha måst utexperimenteras. För att befria restgasen från allt svavelväte ha två metoder undersökts, dels finrenings genom att arbeta vid lägre temperatur, dels finrenings genom att tvätta gasen med lämpliga tvättvätskor. Vid en temperatur av  $-104^{\circ}$  (flyttande etylen) erhölls en restgas, som blott höll ett par tiondedels procent svavelväte (tabell 3). Det visade sig emellertid, att denna temperatur var för låg, i det att fast kondensat alltid avskildes vid arbete med blandgas från svavelverket och täppste till systemet. Endast vid arbete med Ljungströms-gas lyckades det att genomföra en del försök vid  $-102^{\circ}$ . Som minimitemperatur torde  $-80^{\circ}$  å  $-90^{\circ}$  vara att anse som den lämpligaste. För att erhålla en restgas med en svavelvätehalt mindre än 0,1 vol-% måste alltså ett kompletterande förfarande tillgripas, varför en tvättning vid atmosfärtryck med olika tvättvätskor undersöktes, (diagram 6). Den till tvättning ingående gasen höll 1,22 % svavelväte. Dessa preliminära försök voro ganska lovande och då tvättning under tryck borde ge ännu bättre resultat utfördes några sådana vid tryck på 10 och  $20 \text{ kg/cm}^2$ . Försöken utfördes i en specialbyggd autoklav på 125 ml. Som omrörare användes en ändlös skruv, som under gång pressar gasen in i vätskan. Restgasen från autoklaven uppmätttes och analyserades på svavelväte. Tvättvätskorna absorberade också en del etylen och mättade kolväten. Aceton var icke lämpligt vid arbete under tryck, enär fast kondensat avskildes. Metanol visade sig emellertid vara en ypperlig tvättvätska (diagram 7).

Diagram 6.

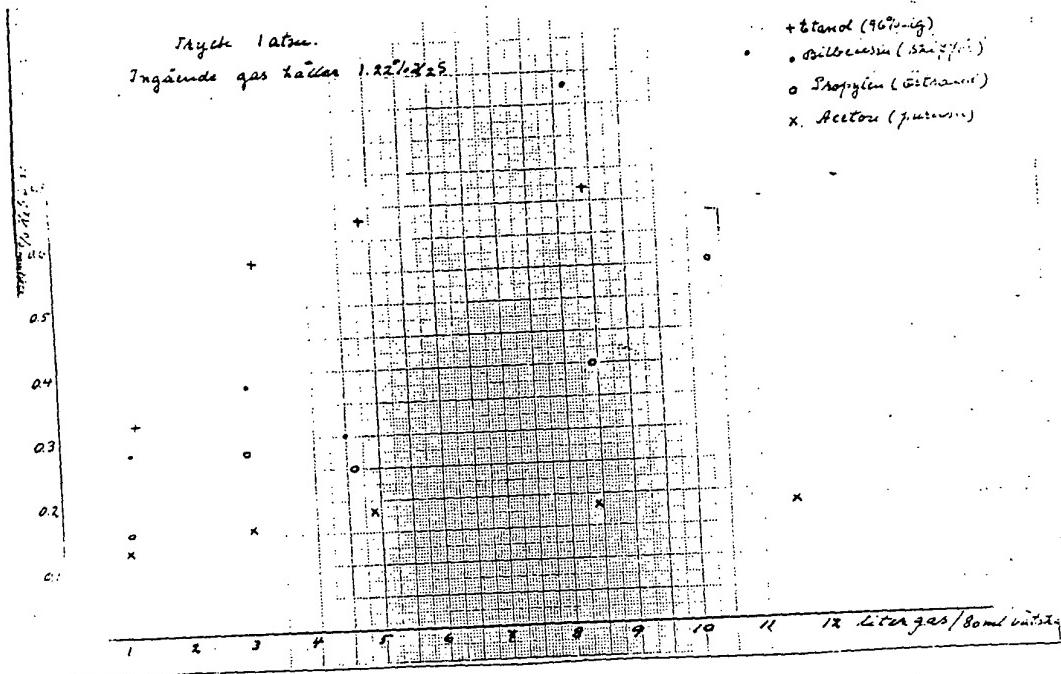
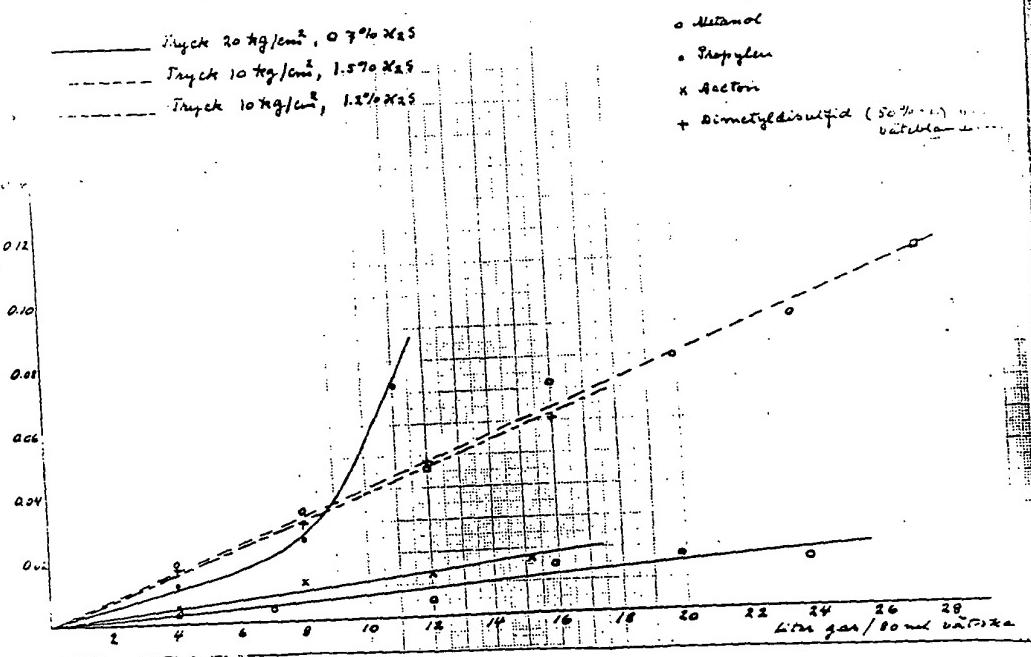


Diagram 7.



T a b e l l 3:

(Ljungströmsgas)

Gasens be- ståndsdelar	Utgångs- gas	Tryck 6,5 kg/cm <sup>2</sup>		Tryck 12,5 kg/cm <sup>2</sup>	
		Rest- gas	Konden- sat -100°	Rest- gas	Kondensat -45° -102°
H <sub>2</sub> S	%	16,5	0,51	54,2	0,30 58,9 45,7
CO <sub>2</sub>	%	3,5	1,3	4,6	0,7 3,5 6,5
H <sub>2</sub>	%	31,0	43,0	0	53,0 0 0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	%	0,3	0,0	0,6	0,0 0,8 0,6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	%	0,5	0,0	1,8	0,0 2,8 1,4
C <sub>4</sub> H <sub>8+h</sub>	%	0,2	0,0	0,0	0,0 0,2 0,0
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	%	48,6	51,5	-	46 33 45
Koltotal		1,3	1,0	-	1,2 2,8 2,0

Gasens be- ståndsdelar:	Utgångs- gas	Tryck 20,0 kg/cm <sup>2</sup>		Tryck 24,3 kg/cm <sup>2</sup>	
		Rest- gas	Kondensat -45° -102°	Rest- gas	Kondensat -45° -103°
H <sub>2</sub> S	%	16,5	0,29	57,3 34,0	0,23 29,8
CO <sub>2</sub>	%	3,5	0,3	3,3 6,0	0,6 55,6 6,4
H <sub>2</sub>	%	31,0	54,0	0 1	55 0 0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	%	0,3	0,0	0,6 1,2	0,0 0,8 0,6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	%	0,5	0,0	2,2 1,4	0,0 0,6 1,0
C <sub>4</sub> H <sub>8+h</sub>	%	0,2	0,0	0,0 0,0	0,0 0,0 0,0
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	%	48,6	43	36 54	42 41 60
Koltotal		1,3	1,1	2,4 1,9	1,2 2,0 1,6

Den genom djupkyllning och efterföljande tvättning under tryck erhållna rengasen är fullkomligt torr och innehåller betydligt mindre svavelvätet än rengasen efter alkazidtvätten i svavalverken. Denna gas är direkt användbar som bränsle och ur densamma kan erhållas genom fortsatt djupkyllning vätet eller vätekvävebländningar för ammoniaksyntes.

Vid undersökning av acetonen och metanolen efter deras användning som tvättvätskor visade det sig, att vid avdestillering av acetonen erhölls en högkokande svavelförrening, som ännu icke analyserats, medan fritt svavel utkristalliserade ur metanolen (luftoxidation). Ingen högkokande svavelförrening hade i detta fall bildats i någon större mängd.

## 2. Isopropylalkohol och diisopropyleter.

I förra redogörelsen angående två metoder att av olefiner framställa isopropylalkohol och diisopropyleter, nämligen kallsyrametoden och varmsyrametoden. Den senare synes erbjuda mycket stora experiment- och materialsvårigheter, varför laboratoricarbetet helt har koncentrerats på kallsyrametoden. De frågor, som i första hand upptagits till behandling, är:

1. Vilka är betingelserna för största möjliga absorption i svavelsyra?
2. Vilka är betingelserna för erhållande av maximalt utbyte av isopropylalkohol ur isopropylsvavelsyra?
3. Vilka är betingelserna för framställning av diisopropyleter genom destillation av isopropylalkohol med svavelsyra?
4. Vilka är betingelserna för framställning av diisopropyleter genom direkt destillation av i-propylsvavelsyra?

Som råvara vid ovanstående försök har använts skifffergaskondensat med cirka 25 % propylen eller inköpt propylen på tub. I förra fallet avlägsnades förhandenvarande gasbensin genom nedkyllning till -20° och butener medelst 75 %-ig svavelsyra vid rumstemperatur, varefter gasen inleddes i kärlet med absorptionslösning. Propylenhalten bestämdes i gasen enligt Schuftan. För att öka svavelsyrans absorptionsförmåga ha vissa metallkatalysatorer i form av tillsatta salter undersökts; Nickel har en svag inverkan, medan silvrets katalytiska förmåga är mycket stor. I senare fall är inverkan av kraftig turbinering också ganska liten. Resultaten framgår av diagrammen 8 och 9:

Diagram 8.

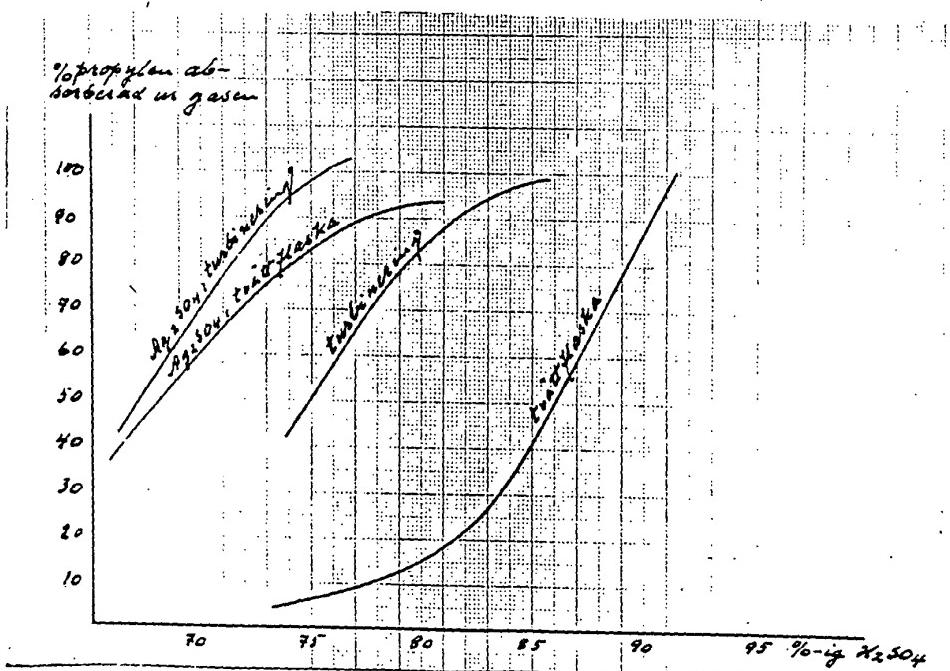
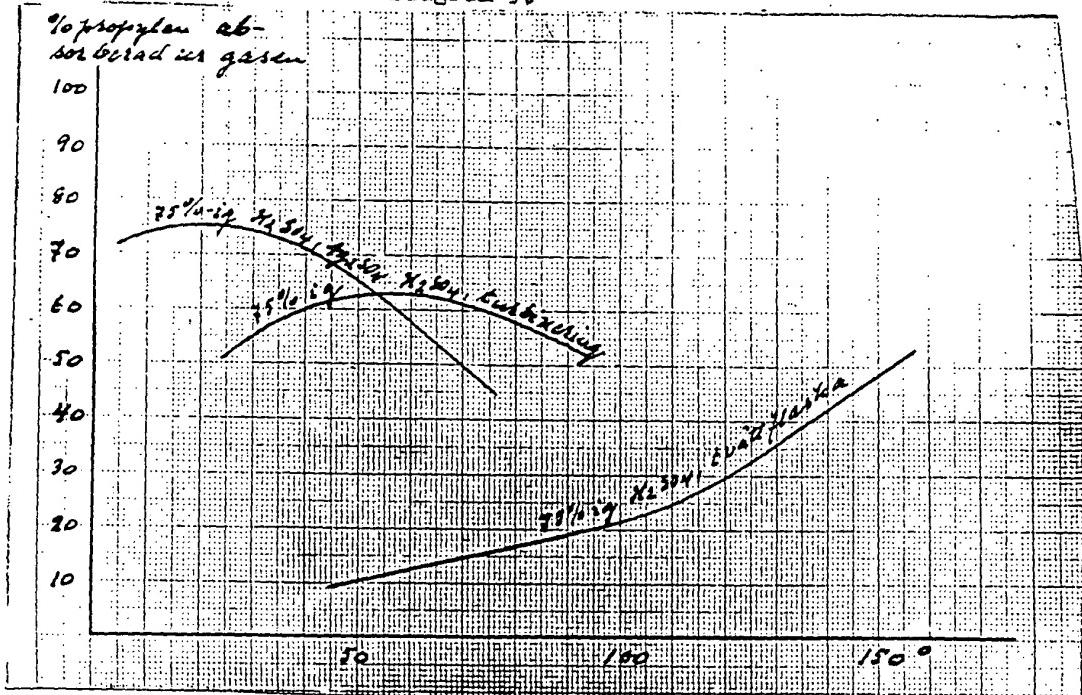


Diagram 9.



Ay kurvorna framgå, att optimala betingelser för god absorption är förutom hög syrakoncentration, som av andra orsaker är olämplig, god kontakt och tillsats av silversalter (ca, 2 % Ag). Temperaturstegringen ökar reaktionshastigheten, men samtidigt ökar sönderfallet av i-propylsvavelsyran under återbildning av propylen. Optimal temperatur synes, beroende på om silver tillsatts eller ej, vara 20 - 50°.

För att bestämma de optimala betingelserna vid framställning av isopropylalkohol har absorberats vid olika temperaturer och med svavelsyra av varierande koncentration samt med olika utförande för att uppnå bättre kontakt mellan gas och svavelsyra. Av undersökningen framgår, att svavelsyran befordrar minst tre skilda reaktioner:

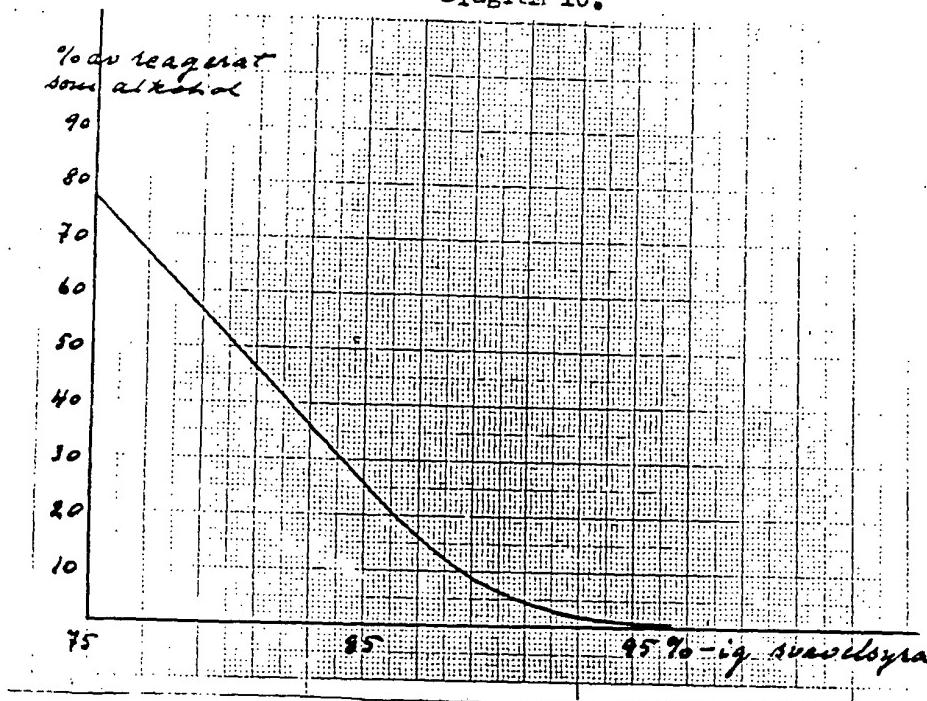
1. En olja bildas, bestående av mättade kolväten (alkylering).
2. En olja bildas, bestående av starkt omättade kolväten (polymerisering.)
3. Estrar bildas, som vid hydrolyse ges alkohol (förestring).

Alkylering och polymerisation överväga kraftigt med ökad syrakoncentration och i någon mån med ökad temperatur. I samma mån som polymeriseringen avtagar tilltager förestringen. Vid högre temperatur inträder förkoksning och svavel dioxideutveckling. Av diagram 10 framgår att man bör hålla syrakoncentrationen under 75 %. För att undersöka hur ett förhöjt tryck inverkar på absorptionen, har en autoklav konstruerats, i vilken god kontakt skall kunna åstadkommas mellan gas-vätska, eller om trycket är tillräckligt högt, mellan vätska-vätska. Det är ju att förvänta, att med ökat tryck syrans absorptionsförmåga skall stiga, så att man kan använda mer utspädd syra än 75 %-ig. Hur det ökade trycket inverkar på polymerisationen och andra bireaktioner skall också undersökas.

Alkyleringsprodukten erhålls som en olja, när den med gas mättade svavelsyran får stå, medan polymerisationsprodukten avskiljs som en olja, när syrablandningen spädes med så mycket vatten, att syrakoncentrationen blir cirka 35 %-ig. Vid destillation erhålls alkoholen

i destillatet, som måste infarktioneras ett flertal gånger.

Diagram 10.



Den efter hydrolysen kvarvarande syraresten ger efter indunstning till 75 % en brun men klar syra, som ånyo kan användas vid absorptionsförsök. En sådan 5 gånger regenererad syra har visat en knappt märkbart nedsatt absorptionsförmåga. Det erhållna alkoholdestillatet kan absolutiseras med bränd marmor.

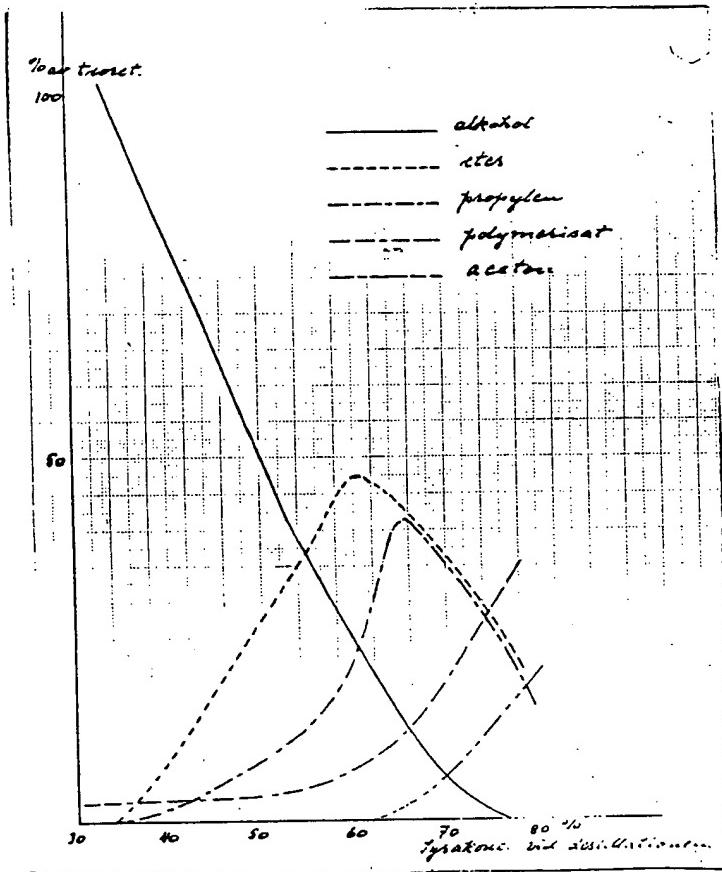
Diisopropyleter har framställts av absolut isopropylalkohol eller också direkt av gas och svavelsyra. I förra fallet utfördes försöken, så att alkohol och svavelsyra blandades, varpå blandningen destilierades under det att samtidigt mer alkohol tillsattes. Denna destillation har utförts i fraktionskolv, som hölls vid en viss beständig konstant temperatur, eller med en 1 meters kolonn med reglerbart återflöde och uttag. Av de förra försöken ha framgått, att polymerisationsbildningen kan trängas tillbaka genom att driva av bildad propylen med kväve, då emellertid ökad bildning av propylen inträder. Det har visat sig, att under vissa betingelser inträder även bildning av aceton; som emellertid nästan helt kan förhindras genom att arbeta vid lägre temperatur (100 - 120°) och högt förhållande alkohol : syra. Försöken i 1-meters kolonnen utfördes med förhållandet alkohol : syra = 5 : 1 och vid en temperatur på 100 - 120°. Vid icke alltför stor destillationshastighet erhölls ett eterutbyte på minst 70 %, obetydlig oljebildning (polymerisat), ett utbyte av alkohol på 10 - 15 % och ett lika stort propylenutbyte. I händelse propylenen nyttiggöres, kan man alltså räkna med ett utbyte på inemot 100 %. Det vatten, som alltid bildas, minskar icke svavelsyrans aktivitet utan d stillrar över.

Vid framställning av diisopropyleter direkt ur gasen via isopropylsvavelsyra anordnades försöket på följande sätt: Propylengas från tub befriaades från högre omättade kolväten genom att den leddes genom n

glasfiltertvättflaska med 75 %-ig svavelsyra, varefter den via ett gasur och ett klorkalciumrör infördes genom ett uppåthöjt rör i centrum av reaktionskärlet med 75 %-ig med silver aktiverad svavelsyra omedelbart under en snabbgående propeller, varigenom en emulsion av gas i svavelsyra erhölls. Enbart genombubbling av gasen i syran, även i kolonn, gav dåligt resultat. Efter avslutad absorption späddes syran till viss koncentration och destillerades under tillsats av vatten, så att koncentrationen hölls konstant. Destillatet absoruerades och fraktionerades i kolonn, varefter varje fraktion identifierades. Resultatet framgår av diagram 11.

Det direkta utbytet av eter är blott cirka 40 %-igt, men eftersom alkohol och propylen i stort sett är de enda biprodukterna och dessa återgå i processen, torde det totala utbytet av eter kunna beräknas till 0,95 - 1 kg pr kg propylen.

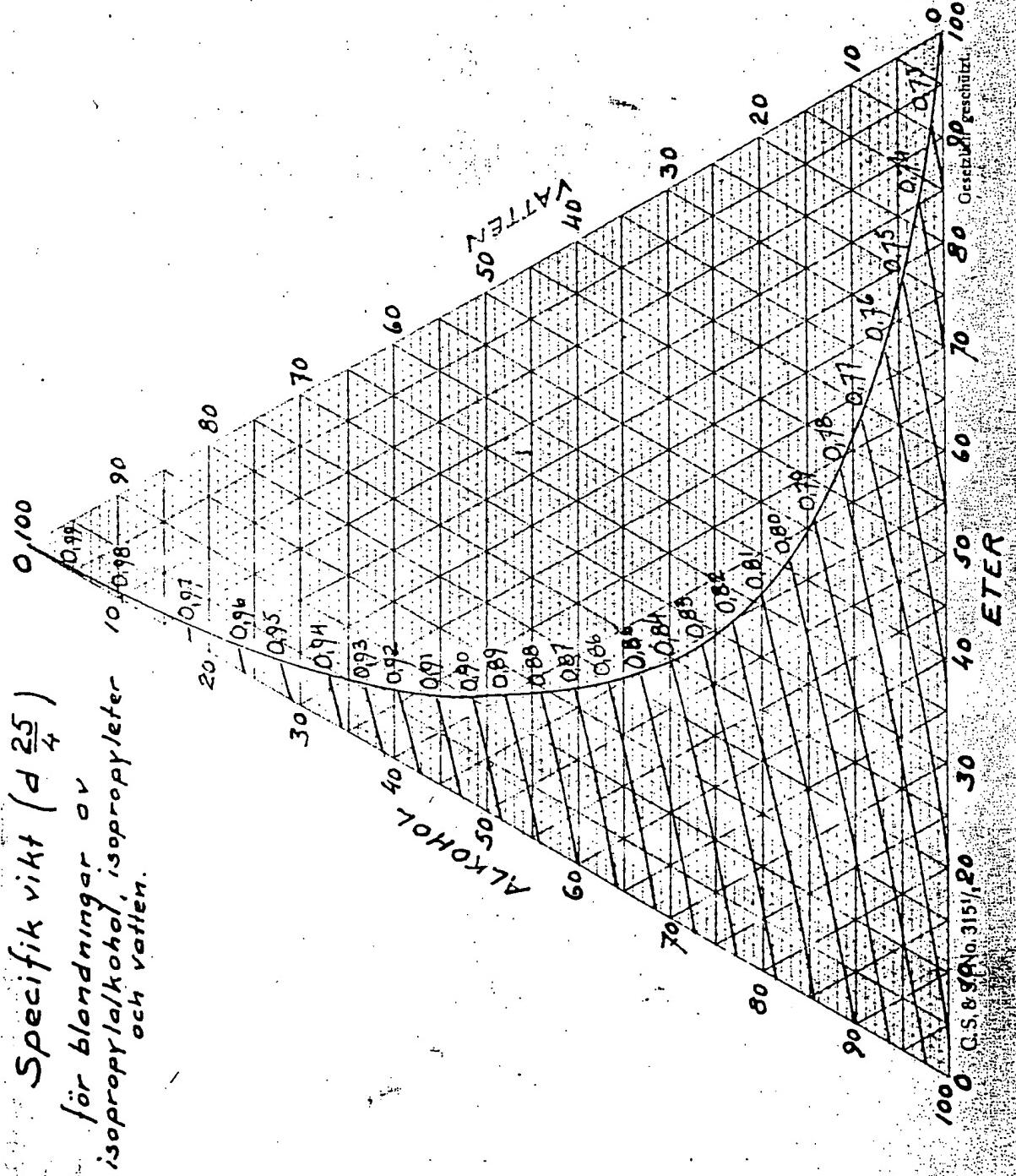
Diagram 11.



Regenerering av svavelsyran går bra, om dennas koncentration vid destillationen ej hållits för hög ( $< 75\%$ ). Om man vid hydrolysen har för hög koncentration, håller det erhållna destillatet mycket stora mängder svaveldioxid löst. Om syrans koncentration är mindre än 35 % er-hålls nästan uteslutande alkohol. Utbytet av isopropylalkohol är cirka 1,0 - 1,1 kg per kg propylen. Dessutom har konstaterats att ökad uppladdningsgrad minskar propylenbildningen utan att ökad oljebildning inträder och utan att aceton bildas. Då alkoholen ju går i retur, bör man oavsett eterutbytet välja hög uppladdningsgrad. Om det genom lämplig apparatkonstruktion och katalysatortillsats blir möjligt att använda 65 %-ig syra vid absorptionen, blir polymeriseringen ytterst minimal.

Bestämningen av de olika komponenterna i ett system av alkohol, eter och vatten jämte föroreningarna aceton och kolväten har visat sig endast kunna utföras med hjälp av spec.vikten före och efter absoluteringen samt ett ternärt tillståndsdiagram, uppgjort med rena komponenter (diagram 12).

Diagram 12.



Ett flertal andra kemiska metoder och vattenbehandling  
undersökts, men ovanstående metod har visat sig ge de bäst reproducer-  
bara resultaten.

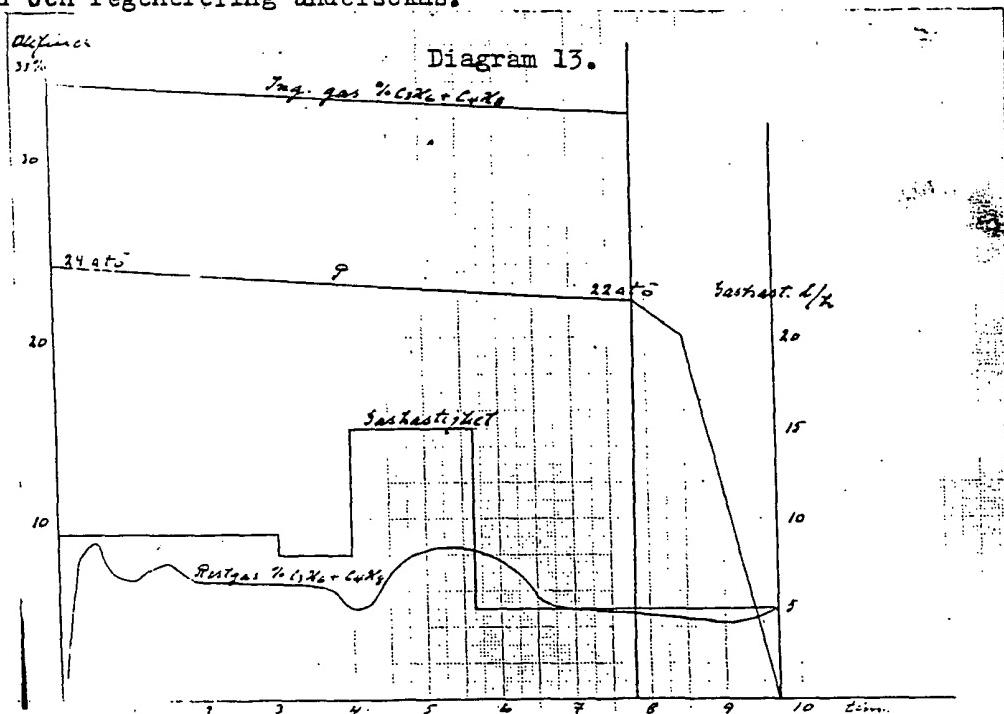
Med på laboratoriet framställd diisopropyleter har konstaterats, att 10 % eter höjer oktantalet för en flygbensin försatt ned 1,5 vol-% tetraethylbly med 3 enheter, alltså från 84 till 87. 25 % eter höjer oktantalet med 6 enheter. Isopropylalkohol har ungefär samma effekt.

#### 4. Polymerbensin.

Endast vissa försök att framställa polymerbensin enligt det s.k. U.O.P.-förfarandet har utförts beroende på dels att blott begränsande kvantiteter gasol ha stått till förfogande dels på att stora svårigheter ha förelegat att få fram ventiler av lämplig typ. Ett enda försök skall här anföras. Katalysatormassan framställdes av 350 g 90 %-ig fosforsyra och 400 g silikagel. Efter 24 timmar avsögs 160 g syra, varafter massan inlades i ett tryckrör och torkades i  $N_2$ -ström vid  $250^{\circ}$ . Den förvärmda gasolen inleddes i katalysatorröret, uppvärmt till  $200^{\circ}$  vid ett tryck på 20 atm. Efter tryckreduktion utkondenserades reaktionsprodukten under iskyla. Försökets förlopp framgår av diagram 13. Restgasens olefininhalt ökar med större gashastighet. Den erhållna bensinen rektificeras i en l-m kolonn med återflödet 5 : 1 och uppdelas i två fraktioner,  $< 110^{\circ}$  och en  $110 - 150^{\circ}$ , med nedanstående fysikaliska data:

	Fракtion $< 110^{\circ}$	Fракtion $110 - 150^{\circ}$
Jodtal	322	253
20	1,39	1,43
$n_D$		
S-halt	0,55 %	0,23 %
$CS_2$ -halt	0,33 %	0,0 %

Den erhållna bensinen är alltså starkt omättad, varför man måste räkna med en hydrering av densamma. Försöken kommer att återupptagas, varvid naturligtvis de bästa reaktionsbetingelserna skola fastställas, bensinens karaktär närmare studeras och katalysatorernas livslängd och regenerering undersökas.



## 5. Trietanolamin som ersättningsvätska för alkazidlut!

För att finna en ersättningsvätska för alkazidluten har bl.a. trietanolamin undersökts i en apparatur, som i princip arbetar som alkazidtvätten i svavelverken, alltså med kontinuerlig absorption och avgasning och med ånga som värmekälla. För att en tvättvätska skall vara fullgod fördras,

1. att den har hög verkningsgrad, d.v.s. stor absorptionsförmåga i kyla, medan den i varme lätt skall avge gasen,
2. att den har hög selektivitet,
3. att den är flyktig,
4. att föroringar i gasen icke få inverka ofördeleaktigt på densamma och
5. att den har lång livslängd.

Utförda försök visa, att verkningsgraden hos en 50 %-ig vattenlösning av trietanolamin är fullt tillfredsställande, även om den icke är fullt så god som vid ny alkazidlut. Selektiviteten är även god. Den avdrivna gasens svavelvätehalt är lika stor vid användning av trietanolamin som av alkazidlut, medan större cirkulation är nödvändig för att erhålla samma renhetsgrad på rengasen. Trietanolaminens flyktighet tycks vara något lägre än alkazidlutens. Vad föroringar i gasen och aminens livslängd beträffar har ännu inga undersökningar utförda, enär en större apparatur, som kan köras kontinuerligt under längre tid, härför är erforderlig. Syre förorsakar bildning av tiosulfat, men enligt litteraturuppgifter förstöres absorptionsförmågan först av stora kvantiteter tiosulfat. Trietanolaminens könslighet lär vara mindre än alkazidlutens. För att binda bildat tiosulfat kan ju pottaska tillsättas.

## v. Aktuella problem för det kommande arbetsåret.

Kalium-, aluminium-, kalk- och gashetongproblemen hoppas jag skola vara avslutade under första halvåret av 1945. Extraktionsförsöken att framställa smörjolja och transformatorolja skola vara avslutade inom några månader likaså hydreringen av skiffer. Den basiska uppslutningsmetoden skall närmare studeras.

Undersökningen över de olika oljetyperna kommer att fortsättas samtidigt med att undersökningar komma att upptagas för att utröna, om möjligheter föreliggia, att ur oljorna få fram några värdefulla tekniska produkter och om avfallsprodukterna från raffinaderiet och destillationen kunna nyttiggöras.

Det största intresset kommer att ägnas gasproblemen. Anrikingen i stort är i det väsentliga slutbehandlad. Djupkyllningen av rågas för utvinning av gasbensin, gasol och svavelväte är laboratoriemässigt klarlagd, medan destillation av svavelväte-kolväte-fraktionerna, som är det svåraste kapitlet, skall studeras närmare, varvid tillståndsdigram skola tagas upp. För att utforska problemet ytterligare måste en försöksanläggning i halvstor skala uppföras.

Diisopropyleterframställning är just påbörjad i halvstor skala och det största intresse skall ägnas denna. Ett större parti skall framställas för Flygvapnets räkning, så att dess motortekniska egenskaper i blandning med flygbensin bliva klarlagda.

Fraktionerad gasol skall ställas till A.B. Volvos och Agas disposition för provkörning i bilar. För övrigt kommer större delen av den organiska forskningen att koncentreras till undersökningar över de möjligheter som förefinnas att av gasol genom t.ex. alkylering, isomerisering, polymerisation och pyrolysis framställa högvärde flygbränsle. Nittrering av de gasformiga paraffinerna skall tagas upp till behandling.

Kartläggningen av bensinen samt bestämningen av de i bensinen befintliga svavelföreningarna skall avslutas.

Stor omsorg måste också ägnas avloppsvattnet och därmed sammanhängande problem, ett arbete som är mycket omfattande och som just påbörjats.

Kvarntorp, laboratoriet den 15 december 1944.

B. Schjønberg

F1.

R e d o g ö r e l s e

över verksamheten vid Svenska Skifferolje Aktiebolagets laboratorium

i Kvarntorp 1/1 1948 - 30/6 1949.

## Innehållsförteckning.

	sid.
I. Inledning .....	1
II. Olje- och skifferproblem .....	1
1. Bensinens sammansättning och dess katalytiska rafinering .....	1
2. Fotogenfraktionen 200 - 300° .....	3
3. Hydrering av skifferolja .....	4
4. Pyrolysis, extraktion och kemikaliebehandling av skiffer .....	5
5. Bradford - projektet .....	7
6. Den adiabatiska högtemperaturkalorimetern .....	8
7. Impregnéringsolja .....	9
III. Aska- och koksproblem .....	9
1. Urenutvinning .....	9
2. Lättbetong .....	11
3. Stentillverkningen .....	12
IV. Diverse problem .....	22
1. Rökgaserna och med dessa sammanhangande problem .....	22
2. Avloppsvattnet .....	30
3. Alkazid DIK .....	32
V. Aktuella problem för det kommande året .....	33

I. Inledning.

Någon större förändring av laboratoriets personalstyrka har under tiden 1/1 1948 - 30/6 1949 icke ägt rum. Ingenjör Hellestam slutade dock den första maj och platsen kommer tillsvidare icke att besättas. Den organiska avdelningen kommer i viss mån att fungera som en analytisk avdelning till halvtekniska laboratoriet, så länge detta är sysselsatt med uranundersökningar. Ingenjör Hemmar har varit i Amerika sedan oktober månad för att bl.a. studera katalysproblem. Tillbyggnaden av gaslaboratoriet är just avslutad och så snart ingenjör Hemmar kommer hem skall Podbielniak-kolonnen, ultrarödspektrografen och oktantalsmotorn uppmonteras. Rök-, gas- och vatten-undersökningarna ha liksom under 1947 tagit mycket tid och sysselsatt ganska mycket folk. Ingenjör Pettersson har helt avdelats för dessa undersökningar och ingenjör Sendin har fått ansvar för driftslaboratoriet.

II. Olje- och skifferproblem.

1. Bensinens sammansättning och dess katalytiska raffinering.

Resultaten av de undersökningar över skifferbensinens sammansättning, som pågått under många år och för vilka tidigare delvis redogjorts, äro nu sammanställda i ingenjör Hemmars licentiatavhandling benämnd "Skifferbensinens sammansättning och katalytiska raffinering". Kvantitative metoder för typanalys av kolväten och svavelföreningar ha utarbetats och enligt dessa metoder ha skiffergas och skifferbensin analyserats. Kännedomen om bensinens sammansättning är naturligtvis av största betydelse vid val av raffineringsmetod vid framställning av motorbensin.

Den nya raffineringsmetod, som närmast varit i tankarna och som också närmare har studerats, har varit en katalytisk process. Denna måste förlöpa under hydrerande betingelser, ty först härigenom nedbrytes svavlet i tiofen och dess homologer till svavelväte.

Total hydrering av bensinens svavelföreningar och olefiner är genomförbar men man erhåller då en bensin med ett alltför lågt oktantal. För att höja detta finns flera möjligheter:

- 1) isomerisering av hydrerad bensin,
  - 2) reformering eller aromatisering av hydrerad bensin eller hydrering under krackande betingelser,
  - 3) selektiv hydrering.
- Konsensueringsförsöken ha just påbörjats.

Förlusterna i form av krackgaser bli emellertid ganska höga, så att framställningen blir ekonomiskt beroende på möjligheten att samtidigt få avsättning för bildad gasol.

Selektiv hydrering är ur alla synpunkter den mest lockande lösningen. Den måste ske över en rätt vald katalysator och enligt en metod, som arbetar enligt den flytande katalysatorprincipen. Någon verkligt selektiv katalysator har ännu icke funnits, men kromhaltiga katalysatorer med låg aktivitet synes ha en viss selektiv effekt. Vid teknisk raffinering måste icke bara svavelföreningar utan även instabila kolväten, främst sådana med konjugerade dubbelbindningar (diolefiner), borttagas. Vid katalytisk hydrering angripas dessa emellertid längsammare än monoolefiner, varför en genom selektiv hydrering avsvavlad bensin på något annat sätt måstebefrias från diolefiner. Detta torde emellertid icke medföra några svårigheter och torde bäst ske genom polymerisering. I stället för väte vid hydreringen kan man säkerligen räkna med att använda skiffergas, som håller cirka 20 % väte.

Ovanstående selektiva hydreringsförsök ha utförts i liten skala. Raffineringen tillgår så att en med lut behandlad råbensin blandas med vätgas eller skiffergas, förvärmes och införes under förhöjt tryck i en med katalysatorpulver fyllt reaktor. I denna utvecklas så stora värmemängder, att man måste sörja för god avledning av värmet, enär raffineringen måste ske inom ett ganska snävt temperaturområde. Reaktionsprodukterna bortledas och nedkylas. Den icke kondenserbara gasen tvättas fri från svavelväte och återgår i systemet via en mellanbehållare. Katalysatorn kan efter användning renbrännas och på nytt användas. En halvstor anläggning är nu beställd. I denna skall i första hand undersökas katalysatorns livslängd och en rad driftstekniska problem, speciellt anordningen av katalysatorn, konstruktionen av reaktionskärlen och lämpligaste sättet att avleda hydreringsvämet. Dessutom skola större mängder bensin framställas för praktiska lagrings- och motorförsök. Kapaciteten blir vid ett tryck av 15 åtö 5 - 10 liter bensin per timme.

4. Oljefraktionen 200 - 300

Oljefraktionen med kokpunkt under  $200^{\circ}$  (bensin) har ju tidigare undersökts och är numera ganska känd, medan fraktioner tyngre än bensinen icke förut varit föremål för undersökning här i Kvarntorp. I och med att ingenjör Bille anställdes och en destillationsavdelning inrättats har större intresse kunnat ägnas åt den tyngre oljen. Det är i första hand oljefraktionen  $200 - 300^{\circ}$ , som har undersökts med avseende på dess fysikaliska och kemiska data. Denna fraktion kan ju få en ganska stor betydelse, enär den efter lämplig kemikaliebehandling eller exempelvis extraktionsraffinering möjligens kan få användning som diesel- och reaktionsbränsle eller också eventuellt som råvara för vidare förädling till syntesprodukter (sulfonerade föreningar). Arbetet bedrivs i stort efter två linjer, dels en analytisk-kemisk, dels en fysikalisk. Den analytisk-kemiska undersökningen skall klärlägga strukturen av de ingående föreningarna eller typen av föreningar. Detta sker på det sättet, att hela fraktionen uppdelas i små fraktioner, vilka var och en systematiskt analyseras och dessutom underkastas selektiv adsorption. De i laboratoriet tillgängliga fysikaliska instrumenten, i första hand spektrofotometern och infrarödspektrogramen, kommer därvid att vara till ovärderlig nytta. Genom IVA ha vi försökt få en Pulfrich-refraktometer, som också skulle vara till god hjälp vid detta analytiska arbete. Tyvärr har det ännu icke lyckats att uppdriva denne eller någon liknande typ av refraktometer.

Men den fysikaliska linjen avses att få fram underlag för beräkning av i första hand en vakuumtoppningsanläggning och i andra hand annan nödvändig apparatur såsom värmeväxlare, kondensorer etc. För att få fram de behövliga jämviktskonstanternas konstrueras härtill behövlig apparatur. Denna kommer att tillverkas så att den lätt kan förses med fraktioneringstorn, varigenom den också kan användas för kontinuerlig destillation av andra produkter, som erhållas i verket.

Det praktiska arbetet med ovan nämnda syfte har fortfarande relativt långsamt, enär svårigheter förelagat, såväl på material- och plats- som arbetskräftsförfronten. Tillräckliga mängder av den separata fraktionen av råolja ha genom enkel destillation nu erhållits och kommer genom fraktionerad destillation att uppdelas i önskat antal fraktioner i den just färdiga destillationskolonnen. Denna måste provisoriskt monteras upp ute på Ejungströms-anläggningen. Kolonnen för adsorptionsanalys är

färdig att tagas i bruk.

Ingenjör Bille har utfört ett arbete som gitt ut på att bestämma ångbehovet i Bergs-ugnarna. Den till ugnen tillisatta lågtrycksången tjänar ju i huvudsak två syften nämligen dels att bilda en ångkudde mellan pyrolyszonen och förbränningsszonen, dels att genom sitt partialtryck hålla oljegaserna kvar i gasfas, tills de lämnat retorten. Dessa försök komma att upprepas med ny apparatur. Men kan dock redan nu konstatera, att ångmängden kan minskas till omkring 2 ton ånga/m<sup>3</sup> olja.

En enkel metod att klassificera inom kromatografi användbara adsorptionsmedel har utarbetats. Med hjälp av den ändring i brytningsindex, som uppstår hos en bländning av 50 vol-% n-hepten och 50 vol-% toluen, vilken under en viss tid varit i kontakt med adsorptionsmedlet, kan detta bedömas och klassificeras. Detta arbete kommer att publiceras i Svensk Kemisk Tidsskrift.

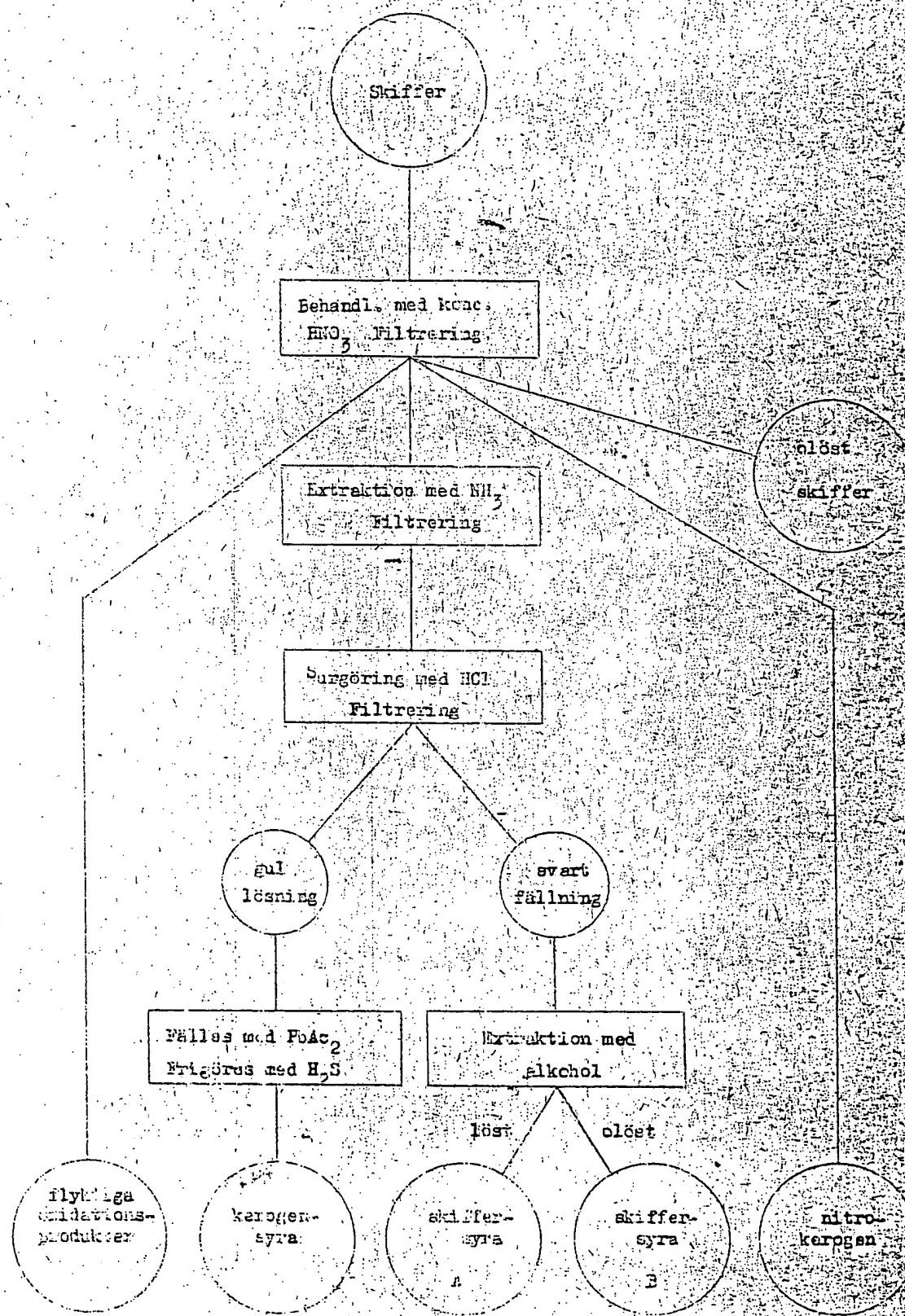
### 3. Hydrering av skifferolja.

Som i förra årsredogörelsen meddeleddes, hade mycket goda hydreringresultat erhållits med Ljungströms-olja vid en hydreringstemperatur mellan 360 och 410°. Den bästa oljan erhölls vid lägsta volymhastigheten, då emellertid avverkningen blev liten och krackningsförlusterna betydande. Den optimala volymhastigheten torde vara 0,3-0,4 t/m<sup>3</sup>/h, men beror naturligtvis på temperaturen och katalysatorns beskaffenhet. I regel voro förlusterne på grund av krackning obetydliga, och ingen metan kunde påvisas i den cirkulerande vätgasen.

Sedan de under olika försöksbetingelser framtagna oljorna upparbetats och undersökts var för sig, sammanslogs alla oljor från de försök, som givit bästa resultatet, så att ett parti på 1450 kg olja erhölls. Dette gav vid destillation 540 kg basolja med en flampunkt på 150°C. Oljan raffinerades med 5 % 96 %-ig svavelsyra, neutraliseras, tvättades och behandlades med 5 % blekjord.

Slamtalet enligt Andersson-ASEA blev 0,15, vilket får anses bra med hänsyn till att oljekvantiteten var alldeles för liten för den för raffineringen använda appraturen. Denna transformatorolja underkastas nu driftprov.

Ett stort antal försök ha gjorts med olja från ugnarna. Denna visade sig betydligt besvärligare att hydrera. Den är mer omättad än Ljungströms-oljan och har en stark tendens att polymerisera i reaktionskärlet och desaktivera katalysatorn. Egendomligt nog uppnåddes bästa resultatet med en katalysator, som först aktiverats med Ljungströms-olja. Resultaten av dessa försök föreligga ännu



grupper befunnits motsvarande formeln  $R-(COOH)_2-OH$ .

Den i alkohol olösliga delen av den råa skifternsyran utgjorde ungefär 50 % av dess vikt. Den var en svart, sur, alkali-löslig substans med 62,3 % C och 6,3 % H. Den har benämndes skifternyra B och motsvarar formeln  $R-(COOH)_2-OH$ .

För att om möjligt nedbryta eller överföra skifternyrorna till enklare, mera lätt identifierade substanser ha olika reaktioner provats. Sålunda har R-skifternyra bromeras, smälte med kali och överförs till metyl- och propylestrar. Dessa försök ha lett till reaktionsprodukter, som eventuellt kunde identifieras, men arbetene äro ännu icke avslutade.

En av huvuduppgifterna i samband med studiet av skifternyraprolysen har varit bestämning av reaktionshastigheter. En grundlig teoretisk utredning av de allmänna lagarna för reaktionshastigheten vid olika pyrolysedropp har gjorts, men det skulle föra för långt att här redogöra för denna. Arbetet har fört fram till bekväma metoder för bestämning av reaktionsmekanismen och hastighetskonstanterna.

En undersökning över pyritens pyrolyse och sverelvätetbildningen ur skiffer givit, men denna har icke fortakrimit så långt att någon rapport härom kan lämnas. Kolsyran har tydliggen en viss betydelse vid sverelvätetbildningen.

Der tidigare beskrivna modifierade Fischer-apparaturen har använts med gott resultat. Möjigen kommer beskrivningen av denna att publiceras.

#### 5. Bradford-projektet.

Vid utvinning av olja ur oljeffrämde bergarter är utbytet i regel lågt. Under utvinningens första stadium, då oljan med självttryck eller med hjälp av pumpor transporteras upp till markytan, utgöller man i runt tio en tredjedel av hela den tillgängliga oljekvantiteten. Man började därfor ganska snart komplettera denna utvinning med s.k. secondary recovery, vilket innebär en utspolning i berget kvarvarande olja med vatten eller ibland med gas, exempelvis naturgas. Man kan på detta sätt få upp ytterligare en tredjedel av den totala oljefonden. Den sista tredjedelen kvarstannar i berget.

Nam har på sista tiden intresserat sig för effektivare metoder för oljefondens utvinning. Ett suggslag till förbättring av secondary recovery har lämnats av Ljunström, enligt vilket oljesanden skulle uppvärmas *in situ* på elektrotermisk vis. Den plats i Amerika det i första hand skulle gälla är Bradford, men de hittills gjorda räkningar, som t.l.s. utförts av pyrolyslaboratoriet tyckes ge vid handen, att utsättningarna därstädes icke är tillräckligt gynnsamma för den elektrotermiska metoden. Med hänsyn emellertid till den stora betydelsen, metoden skulle kunna i dagens oljesituation, skulle det vara synnerligen ömskvärt med förförsk i

ringa djup, så att försökskostnaderna ej skulle bli för höga. Kanhända kan man finna en lämplig plats i Kanada, där stora fyndigheter av oljesand fanns.

I samband med ovanstående undersökning har ett arbete beträffande strömning i porösa kroppar utförts. Det är för vidlyftigt att här försöka göra någon sammanfattning av detta, varför blott hänvisas till Teknisk Tidsskrift, där det troligen kommer att publiceras.

#### 6. Den adiabatiska högtemperaturkalorimetern.

Den tidigare beskrivna adiabatiska högtemperaturkalorimetern, vilken skulle användas för undersökning av en del termiska effekter vid pyrolyse av skiffer och värmebalansen vid denna, har sedan dr. Steckel slutat, överförts till pyrolyslaboratoriet. Vissa felkällor vidläto appareturen, varför en del förändringar vidtogs i konstruktionen och försöksmetodiken. Dessutom varo visse delar av automatiken ej tillräckligt driftssäkra.

Sedan en del av dessa ändringar utförts i början av 1948 upptogos kalibreringskurvor och apparatkonstanter. Noggrannheten visade sig vara tämligen stor, men driftsäkerheten var fortfarande icke tillfredsställande. De förändringar man ställde på isärtagbarnet, utrymmesfrågor och material kunde icke förenas med kraven på gaastäthet, isolering och kontakttaikenhet. Ständiga avbrott under försöken inträffade. I början av detta år igångsattes därför en radikal omkonstruktion av kalorimeterns inre delar och i samband härmed bestämdes, att noggrannheten ytterligare skulle höjas. Så när som på adiabatiseringen, är ombyggnaden färdig. Denna har helt utförts på laboratoriet.

Ombyggnaden består huvudsakligen i att ugnshuset har försetts med lock och gjorts av koppar i stället för av aluminium. Kalorimeterkarlet har gjorts i två delar, en yttre i ugnshuset permanent monterad cylinder med känslakroppar för adiabatiseringen och temperaturmätningen och en yttre skifferbehållare. Termostapeln för adiabatiseringen har ersatts med två Pt-motståndstermometrar, inkopplade i en Wheatstones brygga. En temperaturskillnad på  $0,01^{\circ}$  åstadkommer en impuls av cirka  $20\text{V}$  mot förut 2. Denna impulse shall försöka förstärkas med en elektronrörstyrstärkare i stället för enligt den forut använda galvanometrafotocellmetoden. En del andra smiförbättringar är också genomförda, varför man här rätt att hoppas, att de resultat, som man kommer att uppnå med den omkonstruerade appareturen, bli både säkrare och noggrannare än de som redovisats i förra årsredogörelsen.

## 7. Impregneringsolja.

De i förra årsredogörelsen omtalade toxiska försök, som pågång vid Statens Skogs- och Träforskningsinstitut, äro nu avslutade. I utlåtandet därifrån fastslögs att under de för handen varande försöksbetingelserna syntes skifferoljan ha ungefär samma fungicida egenskaper som kreosotoljan. Efter det att detta goda resultat konstaterats, trädde bolagets försäljningsavdelning i kontakt med Vattenfallstyrelsen, Telegrafverket och Statens Järnvägar. Dessa verk hade för övrigt under hela försöktiden varit fullt informerade om hur läget varit. En provimpregnering av stolar skedde i slutet av mars vid Vattenfallstyrelsens impregnationsverk i Åsbro. Samtidigt skedde impregnering med kreosotolja och olja från Högma jämte blandningar av oljorna två och två. Användes skifferolja enbart tycks stolarna i vissa fall efter någon tid bli klibbiga. Detta kan visserligen också någon gång inträffa vid kreosotolja, men klibbigheten synes i senare fallet så snarligom gå tillbaka. En blandning av lika delar skifferolja och kreosotolja förefaller ge ett gott resultat. Först till hösten kan man definitivt väga uttala sig om resultatet.

## III. Askas och koksproblem.

### 1. Uramitvinning.

De 1946 påbörjade uranundersökningarna ha fortsatt dels i laboratorieskala dels i halvstor skala. De förra äro praktiskt taget slutförda, medan ytterligare tid erfordras för de senares genomförande. Dessa kunna för övrigt på grund av begränsade laboratorieutrymmen icke helt slutföras i Kvarntorp. I stället skola de fortsättas i samarbete med A.-B. Atomenergi på deras laboratorium vid Vinterviken.

Resultaten av laboratorieförsöken är sammantällda i ingenjör Hellestam licentiatavhandling samt i det arbete, benämnt "Polarografisk bestämning av uran" som publicerats i Svensk Kemisk Tidskrift 60, 253 (1948). De kunna enklast sammanfattas på följande sätt.

En jämförelse mellan skiffer och skifferaska som råmateriel har visat, att skiffer kan användas direkt för svavelsyreläckning, medan askan ej är lämplig direkt, dels på grund av det sämre uramutbytet, dels på grund av att en kraftig järnslöjning samtidigt äger rum. För att askan shall vara användbar erfordras det att den först måste underkastas en reducerande smältning. Att svavelsyra användes beror på dess pris, dess effektivitet och relativt lätt bemötstrade korrosionsproblem vid dess användning.

Den optimala syraconcentrationen är 30 %. Kornstorleken kan få uppgå till cirka 4 mm. Man kan arbeta vid rumstemperatur eller ända upp till 95 . Lektiden är ett par dygn ned till blott några timmar.

En serie motströmslakningar vid olika temperaturer ha utförts med gott resultat.

Flera olika metoder att fälla uran ha undersökts. Blott två ha förutsättningar att kunna tillämpas i teknisk skala. Den ensa är fällning i sur lösning med hypofosfat och den andra är partiell hydroxidfällning.

Av undersökta metoder att fälla aluminium och järn är den enklast, som består i att vid 0° utkristallisera alun och Mohrs salt.

Den tekniska lakprocessen bör utföras som en sumplakning vid rumstemperatur.

Lakningar med svavelsyrlighet ha även utförts, men dessa ha givit så lågt utbyt att det icke är tänkbart att enbart använda svavelsyrlighet för teknisk lakning. Det emot kan en kombination av svavelsyrlighet och svavelsyra ha vissa fördelar, såsom minskad svavelsyraförbrukning och kortare lektid. Emellertid kompliceras lakapparaturen högst betydligt.

Godta utbyten ha erhållits med kolm som råmaterial. Laklösningen, erhållen vid kolmlakning, bör bearbetas genom partiell hydroxidfällning efter alunkristallisation.

Skifferaskan kan bearbetas, om den först underkastas en reducerande smältning i elektrisk ugn. Eftersom energikostnaden är mycket hög har möjligheten att göra nedsmältningen i en speciellt byggd liten masugn undersökts. Helt avgörande för denna möjlighet är slaggens viskositet. Tillsats av kaliumsulfat eller kalk är därför nödvändigt. Slaggen kan löses i svavelsyra. För att erhålla ett gott uranuthytte är tillsats av oxidationemedel nödvändig.

Metodens största nackdel synes vara, att man måste försöka salja 500-600 ton lerjord per ton producerad uran.

Det var för att kunna utföra oven kort refererade arbeten nödvändigt att ävenagna de analytiska problemen stor uppmärksamhet. Sålunda miste en ny analysmetod för uran utarbetas. Enligt denna bortsakras prövlösningens innehåll av järn genom elektrolyt med kvicksilverbakterad och kvarvarande störande metaller genom kupferomkloroformbehandling. Uranbestämningen sker därefter polarografiskt.

framställd lättbetong troligen skulle bli bättre, om råmaterialet vid ånghärdningen framställts genom sintring av orsten och aska, men att sintringspannen icke fick vara för liten, då varmeförlusterna blev stora och utbränningssgraden ojämn. Försök ha utförts i en panna rymmande 700 kg material. Kalk och aska ha dels sinterats ihop, dels sintrats chargevis. Resultaten återfinnas i tabell 1.

Tabell 1.

Fri CaO i sinter	Sikt	Kalk- sort	Skiffermaterial		Tryckhållfasthet i kg/cm <sup>2</sup>			Medelvärde
			Koks %	aska %	Max.värde	Min.värde		
8,3	1	Kalksten	0	100	69	67	43	59
8,1	1	"	10	90	54	67	35	74
9,0	1	"	10	90	48	58	40	45
13,2	1	Orsten	10	90	65	66	47	59
12,6	1	"	10	90	54	50	48	42
16,0	1	"	0	100	56	70	44	56
14,8	1	Kalksten	12	88	57	70	44	56
13,4	6	"	10	90	49	56	41	49
16,2	6	Orsten	10	90	65	72	37	47
17,6	6	"	0	100	49	72	31	41
16,2	9	"	0	100	50	66	32	49
Medelvärde					56	65	40	52
							49	59

Målet var en hållfasthet på 60 kg/cm<sup>2</sup> vid en volymvikt på 0,70. Resultatet är sällunda icke fullt godtagbart. Gjuttekniskt sett ha inga svårigheter uppstått, men bortser från att torken före autoklaveringen icke varit så god som den, vilket Yrkhult erhåller med sitt material. Torken har varit sämst vid det material, som används, när kalk och aska sinterats intimit hopblandade, bättre då lagerchargingen används. I senare fallet har dock torktiden blivit ungefar den dubbla mot normalt. Det är dock möjligt, att dessa svårigheter vid tillverkningen i fabrikskals, där gjutmassorna är större, skola bortfalla. Vid autoklaveringen inträddes tvärt sprickbildning i materialet, så att vid vissa prov kunde endast 7 cm<sup>2</sup> kuber erhållas. Denna sprickbildning är troligen den största orsaken till det ojämna resultatet och förmodligen förorsakad av att proven torkat för länge före autoklaveringen. Vid gjutning med lagercharged sinter blev temperaturstegetingen bättre än med kalk och aska blandats före sintringen, men den inträdde antagligen för snabbt. Temperaturstegetingen bör enligt Yrkhults erfarenheter gå långsamt, när ej desto längre prisitet och alltför snabb tork med ofullständig uppjämning och stor benägenhet för sprickbildning kan erhållas. Någon skillnad i hållfasthet vid användning av

de olika kalksorterna har icke konstaterats vid dessa försök.

Härdaten och klangen på lättbetongen är bra och porositeten hos det färdiga materialet är jämn och god. Volymvikten höll sig bra kring det beräknade värdet 0,70 och vattentillsatsen var vid gjutningen fullt normal.

De variationer, som förelegat vid sintringarna, återspeglas icke i provtryckningsresultaten. Även icke välsintrad material har givit gott resultat.

Ytterligare ett sintringsförsök skall göras i stor skala och i en fullt modern sintringsanläggning. Pannan bör vara försedd med snedställda väggar för att förhindra sättningar. Gjutning och autoklavering bör ske i driftskala och de sintringar, som behöva utföras för att få fram tillräddigt material härfor (c:a 10 ton), skola alla utföras under precis samma förhållanden och på basis av de erfarenheter, som vunnits vid ovan relaterade försök.

### 3. Stentillverkningen.

Under våren 1948 utfördes i laboratorieskala och i halvstor skala systematiska undersökningar för att fastställa hur olika betingelser i stenens sammansättning och vid dess framställning inverkade på murstenens hållfasthet.

Av dessa undersökningar framgick:

- 1) att stenen blev bättre ju mer vatten, som, naturligtvis upp till en viss gräns, användes vid blandningen,
- 2) att lagringstemperaturen, om denna blott låg över 0° och fuktigheten icke blev för låg, icke hade någon närvärld betydelse. Best resultat erhölls dock vid hög luftfuktighet och vid temperaturer över 15°,
- 3) att temperaturen på det vatten som hopblandades med askan och kalken icke inverkade på stenens hållfasthet,
- 4) att den finmålda i aschögarna val utbrända askan borde vara så finmåld, att cirka 60 % passerade sikt med 0,06 mm maskvidd. Ånnu mera finmåld aska försämrade resultatet, enär vattentillsatsen då måste minskas. Ju finare askan var desto mörkare färg erhölls på den färdiga stenen. Kornstorleken på den grova askan fick icke överskrida 4 mm. Lämpligaste proportion mellan grovaska och finaska var 1,5:1.
- 5) att rästen icke borde förekomma i den använda kalken,
- 6) att luftlagrad sten uppvisade bättre frostbeständighet än brand murtegel, men den var icks fullt i klass med faser tegel. Den kunde möjligen förbättras genom att använda mycket finmåld kalk,
- 7) att kalken måste vara lågbränd, enär den högbrända kalken eftersläcktes med följd att en söndersprängning av stenen kunde befaras. Detta kunde naturligtvis elimineras genom att släckt kalk användes,
- 8) att med förläckt kalk fick stenen hög hållfasthet, ingen stensprickning be-

lägo emellertid att få kalken jämnat fördelad i stenen. Volymvikten ökade dessutom,

9) att bättre hållfasthet erhölls om kalktillsatsen minskades, vilket också höjd

frostbeständigheten och troligen också värmesoleringsförmågan,

10) att kemikalietyltsättningen höjde hållfastheten men också ökade volymvikten,

11) att med ånghärdning tycktes följa flera fördelar. Så t.ex. förbättrades

stenens frostbeständighet, kvaliteten blev oberoende av växlingar i luftfuktighet

och temperatur och naturligtvis kunde lagerutrymmet minskas betydligt. Nackdelen

var, att materialet gärna ville svälla vid ångbehandlingen, varför kalken eventuellt

måste släckas före hopblandningen.

På basis av dessa erfarenheter utfördes större tillverkningsserier under varierande betingelser. En sammanfattnings av de resultat, som härvid erhölls, följer nedan.

Bämaterial. Lågbränd kalk, grov aska <4 mm, fin aska 60 % <0,06 mm, sommar-temperatur och därmed hög fuktighet vid lagringen, c:a 15 % kalk och c:a 20 % vatten.

Kemikalietyltsatsen. Vid lågbränd kalk räcker en kemikalietyltsats av 1,2 o/oo (tabell 2).

Tabell 2.

Kemikalietyltsats i o/oo	Tryckhållfasthet i kg/cm <sup>2</sup>			Volymvikt i kg/dm <sup>3</sup>
	28 dag.	60 dag.	90 dag.	
0	117	165	220	1,3
0,6	134	207	242	1,4
1,2	135	197	258	1,4
2,4	163	216	267	1,6

Som synes är effekten av kemikalietyltsatsen icke särskilt stor. Den är dock fullt märkbar. Den lågbrända kalken har särskilt sorterats ut för stenforsöken och man torde inte vid tillverkningen i stor skala kunna räkna med så hög kvalitet på kalken, som används vid ovanstående försök. Snarare får man räkna med en blanding av hög- och lågbränd kalk, varför några serier med högbränd kalk och varierande kemikaliemängder gjorts (tabell 3).

Tabell 3.

Kemikalietyltsats i o/oo	Tryckhållfasthet i kg/cm <sup>2</sup>			Volymvikt i kg/dm <sup>3</sup>
	28 dag.	60 dag.	90 dag.	
0	34	54	57	1,3
0,6	72	99	122	1,3
1,2	86	112	157	1,4
2,4	101	155	183	1,6

komma upp till samma hållfastheter som med lågbränd kalk. Vid en så hög halt av kemikalier ha vi dock fått saltutfällningar på stenen. Som frångår av tablerna stiger volymvikten med ökad kemikalietillsats.

Ångbehandling. Ångbehandlingen hade vid de förberedande försöken skett antingen med direkt ånga eller med indirekt ånga vid cirka  $95^{\circ}$ .

Med direkt ånga svälde stenarna starkt och en kraftig sprickbildning uppkom. Denna undveks på så sätt, att den relativa fuktigheten sänktes genom att använda indirekt  $100^{\circ}$ -ig ånga. Behandlingen skedde sällunda i den ånga, som alstrades av stenarnas egen fuktighet. Orsaken till att sprickbildningen uppkom vid användningen av direkt ånga visade sig senare vara att kalken hade varit för grov. Om en kalk användes, som passerat en sikt med en fri maskvidd av 0,125 mm kunde direkt ånga mycket väl användas.

Ångbehandlingen utfördes på följande sätt. Murstenen placerades direkt efter formningen i en ångkammare, i vilken ånga av 1 stdt infördes i sådana mängder, att en jämn temperaturstegning till  $70-80^{\circ}$  erhölls på  $1\frac{1}{2}$  - 2 tim., varefter temperaturen hölls vid  $80^{\circ}$  ytterligare 22 tim. Hållfastheten blev efter denna relativt korta och billiga behandling som regel minst  $150 \text{ kg/cm}^2$ , men även enstaka värden på  $250 \text{ kg/cm}^2$  erhölls.

Tabell 4 återger några värden på slagen sten, som omedelbart ångbehandlats på så sätt, att temperaturen stegrades långsamt under 2 timmar till  $70^{\circ}$  och hölls där ett visst antal timmar.

Tabell 4.

Ångbehandlingstid i tim.	Tryckhållfasthet $1 \text{ kg/cm}^2$	Volymvikt $1 \text{ kg/dm}^3$
16	136	1,4
24	186	1,4
48	216	1,5

Tabell 5 återger några data erhållna under 24 tim. vid olika temperaturer ångbehandlad sten.

Tabell 5.

Ångbehandlingstemperatur	Tryckhållfasthet $1 \text{ kg/cm}^2$	Volymvikt $\text{kg/dm}^3$
$60^{\circ}$	150	1,4
$70^{\circ}$	186 x)	1,4
$90^{\circ}$	200	1,5

x) Hållfastheten på denna sten ökar till  $250 \text{ kg/cm}^2$  efter lagring 28 dagar vid  $20^{\circ}$ .

...liga avslagningar. Statens Provningsanstalt betecknar stenarna emellertid som frostbeständiga.

Tabell 6 visar några hållfasthetssiffror, erhållna på vid 100° Ångbehandlad sten med eller utan kemikalietylletsats (1,2 o/oo).

Tabell 6.

Ångbehandlings-tid i tim.	Tryckhållfasthet i kg/cm <sup>2</sup>	
	Med kemik.(1,2 o/oo)	Utan kemik.
16	208	118
24	162	118
48	285	176

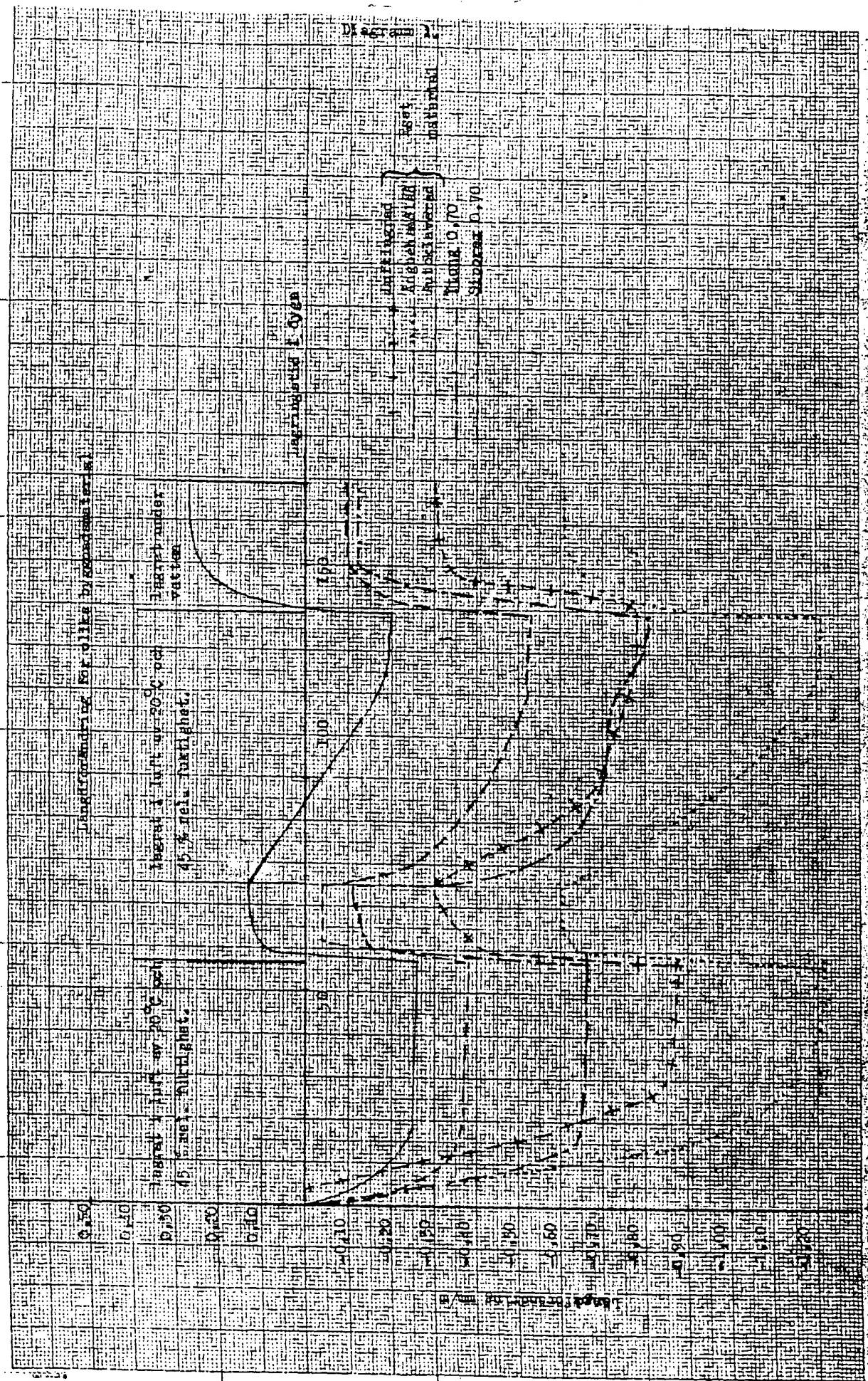
Kemikalietylletsatsen har sålunda även i detta fall en gynnsam effekt. Detta gäller generellt, att de erhållna tryckhållfasthetsvärdena uppvisa mycket mindre spridning vid kemikalietylletsats än utan. De uppgivna värdena är alla medelvärden av minst fem tryckningar. I varje serie har gjorts minst 500 stener och ur dessa ha 10 stener uttagits för provning. Värmegenomgångstalet 0,30-0,35 är något lägre än för tegelsten av motsvarande hållfasthet och volymvikt. Frostbeständigheten för ångbehandlad sten är god och fullt jämförbar med den, som fordras av fasadtegel. Vattenadsorptionen är något större än för tegelsten, men den går betydligt längsommare. Volymbeständigheten för murstenen jämförd med densamma för andra material framgår av diagrammen 1 - 6.

Som synes är murstenen ur volymbeständighetssynpunkt något sämre än andra byggmedsmaterial. Om dess godtagbarhet kommer byggnadsteknisk sakunskap att yttra sig.

För att öka volymbeständigheten hos materialet, har detta åtskylverats vid 8 atö under 10-30 timmar. Stenen får då en mycket vacker färg och volymbeständigheten förbättras, vilket framgår av diagrammen.

Som synes har stenen mättats med vatten genom att den lagrats en viss tid helt under vatten. Detta är ju ett alldeles exceptionellt förhållande, varför mätningar, vid vilka stenen istället lagrats vid 90 % relativ fuktighet också har utförts (se diagrammen).

Diagrammen får ta sig själva och ex. mera ingående diskussion av resultaten får anstå, tills mätserierna är evaluatare.



Finish

Diagram 24



Exercise 24. Draw a graph showing the cost of 10 kg of meat.

Answer:  $y = 10x$

Exercise 25. Draw a graph showing the cost of 5 kg of meat.

Answer:  $y = 5x$

